

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS POR



* 5 3 0 9 5 6 6 5 2 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

M^a DEL PILAR ACOSTA RANGEL

**CARACTERIZACION Y PROPIEDADES MECANICAS
DE LAS ALEACIONES Al-6%Fe-5%Ce Y Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr
OBTENIDAS POR SOLIDIFICACION RAPIDA**

DIRIGIDA POR EL DR. OSCAR A. RUANO MARIÑO
PROFESOR DE INVESTIGACION DEL C.S.I.C.

SEPTIEMBRE 1992

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE MATERIALES E ING. MET.

La presente memoria constituye la Tesis Doctoral de D^a PILAR ACOSTA RANGEL, presentada en el Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

El trabajo se ha llevado a cabo en el Departamento de Werkstofftechnik del MAX PLANCK INSTITUT FÜR EISENFORSCHUNG GmbH, Düsseldorf, Alemania, y en la Unidad Estructural de Investigación de Metalurgia Física del CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALURGICAS (C.S.I.C.), Madrid.

El trabajo ha sido dirigido por el Profesor de Investigación del CSIC, Dr. OSCAR. A. RUANO MARIÑO, y supervisado en Alemania por el catedrático de la Universidad de Clausthal-Zellerfeld, Prof. Dr.-Ing. GEORG FROMMEYER.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. D. Oscar A. Ruano Mariño, director de este trabajo de Tesis Doctoral, por el planteamiento del mismo, infatigable interés e incansable entusiasmo pero, sobre todo, por su inestimable apoyo hasta el final del mismo.

También al Profesor Dr.-Ing. Georg Frommeyer, supervisor directo del trabajo durante mi estancia en el Max Planck Institut für Eisenforschung (MPI) (Düsseldorf, Alemania), agradezco la posibilidad dada para la realización práctica de esta Tesis en el Departamento de Investigación de Werkstofftechnik, su cálido recibimiento en el mismo, así como su interés y ayuda, tanto personal como científicamente, en especial durante los duros comienzos.

Asimismo, agradezco al Dr. Angel Pardo por la lectura de esta memoria y por su amabilidad para actuar como ponente.

Al Prof. Nix, del Departamento de Ciencia de Materiales e Ing. de la Universidad de Stanford (California) agradezco la realización y valiosa discusión de los ensayos de microdureza con nanopenetrador.

Al Dr. D. Marcelino Torralba, Profesor de Investigación del C.S.I.C. y Jefe de la Unidad Estructural de Metalurgia Física del CENIM por permitir la realización de parte del trabajo en las instalaciones del departamento. A él y a todos mis compañeros de esta Unidad, mi agradecimiento por su interés y ayuda prestada, pero sobre todo por su siempre cordial y amigable acogida en mis viajes "de vuelta a casa".

Igualmente, deseo expresar mi gratitud a mis compañeros del MPI por su cálida acogida, su apoyo y comprensión. En especial mi agradecimiento a los integrantes de los servicios de fotografía, taller, biblioteca, microscopía electrónica de transmisión y rayos X.

Mi especial agradecimiento al Dipl. Ing. Wolfgang Kowalski por su inigualable paciencia, comprensión, valiosos comentarios y ayuda tanto en la ejecución de los ensayos como en la discusión de los resultados.

Al Max Planck Gesellschaft y al Ministerio de Educación y Ciencia agradezco la concesión de sendas becas que permitieron comenzar y concluir, respectivamente, este Trabajo de Tesis Doctoral en Alemania.

Por último, a vosotros que habeis sufrido conmigo las peripecias de mi Tesis, desde aquí en Alemania y desde allí, en España, desde Madrid y Ciudad Real, os agradezco vuestro amor, ayuda, y comprensión.

Índice

1	Introducción General	1
1.1	Aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr	3
1.1.1	Diagramas de equilibrio	4
1.1.2	Fases presentes	9
1.2	Aleación Al-6%Fe-5%Ce	12
1.2.1	Diagramas de equilibrio y estructuras cristalinas	15
2	Método experimental	18
2.1	Preparación de las aleaciones	18
2.2	Tratamientos térmicos y termomecánicos	21
2.3	Análisis metalográfico	22
2.4	Análisis de rayos X	24
2.5	Análisis térmico y calorimétrico	25
2.6	Propiedades físicas	25
2.7	Propiedades mecánicas	26
2.8	Oxidación	31
3	Aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr: Resultados, discusión y conclusiones	32
3.1	Resultados	32
3.1.1	Microestructura	32
3.1.1.1	Estado de colada y tratamientos termomecánicos	32
3.1.1.2	Polvo de partida y tratamientos térmicos	39
3.1.1.3	Material compactado	46
3.1.1.4	Tratamientos térmicos de austenización y revenido	50
3.1.2	Módulo de elasticidad	60
3.1.3	Coefficiente de dilatación lineal	61
3.1.4	Densidad	61

3.1.5 Dureza	63
3.1.5.1 Estado de colada, tratamientos térmicos y termomecánicos	63
3.1.5.2 Polvo de aleación y tratamientos térmicos	63
3.1.5.3 Material compactado	64
3.1.5.4 Tratamientos térmicos de austenización y revenido	65
3.1.6 Superplasticidad	69
3.1.6.1 Material tratado termomecánicamente	69
3.1.6.2 Material compactado	72
3.1.7 Ensayos de tracción en material austenizado y revenido	87
3.1.8 Ensayos de oxidación	90
3.2 Discusión de resultados de la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr	94
3.2.1 Microestructura	94
3.2.2 Oxidación	106
3.2.3 Superplasticidad	111
3.3 Conclusiones sobre el estudio de la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr	126
4 Aleación Al-6%Fe-5%Ce: Resultados, discusión y conclusiones	129
4.1 Resultados	129
4.1.1 Microestructura	129
4.1.1.1 Estado de colada	129
4.1.1.2 Polvo de aleación y tratamientos térmicos	130
4.1.1.3 Cintas de aleación y tratamientos térmicos	137
4.1.1.4 Material compactado	143
4.1.1.5 Tratamientos termomecánicos	148
4.1.2 Módulo de elasticidad	153
4.1.3 Coeficiente de dilatación lineal	154

4.1.4 Dureza	155
4.1.4.1 Polvo de partida y tratamientos térmicos	155
4.1.4.2 Cintas de aleación y tratamientos térmicos	158
4.1.4.3 Material compacto y tratamientos termomecánicos	161
4.1.5 Ensayos de tracción	164
4.1.5.1 Material compactado	164
4.1.5.2 Material tratado termomecánicamente	169
4.1.6 Ensayos de tenacidad a rotura	177
4.1.7 Ensayos de resistencia al choque	178
4.2 Discusión de resultados de la aleación Al-6%Fe-5%Ce	183
4.3 Conclusiones sobre el estudio de la aleación Al-6%Fe-5%Ce	197
5 Conclusiones generales	199
6 Bibliografía	200

1 Introducción general

Las propiedades de un material están íntimamente ligadas a su microestructura, que a su vez está fuertemente influenciada por las condiciones de elaboración y procesado. Por esta razón, es imprescindible controlar desde el método de preparación de la aleación hasta el procesado termomecánico utilizado para conferir al material la forma final, incluyendo el método y condiciones de soldadura, si las hubiere.

El método tradicional de elaboración de materiales metálicos es por fusión y colada. Este método produce, por lo general, microestructuras en las que no pueden controlarse ni el tamaño de grano ni el tamaño y distribución de las partículas de segunda fase. Esto puede llevar consigo malas propiedades mecánicas, en especial una baja ductilidad. Para refinar la microestructura y mejorar las propiedades mecánicas de materiales de colada, es posible recurrir a procesos termomecánicos, que consisten, por lo general, en someter al material a una fuerte deformación por extrusión, laminación o forja, seguido de tratamientos térmicos de restauración o recristalización. Sin embargo, este método no siempre da resultado, debido a la imposibilidad en muchos casos de lograr un tratamiento que diluya o triture los precipitados presentes en la matriz, en especial cuando la fracción de volumen de éstos es muy elevada.

Un método alternativo al de fusión y colada, utilizado cada vez con más frecuencia, es la pulvimetalurgia y la solidificación rápida (SR), que permiten la obtención de materiales de microestructura fina y de excelentes propiedades mecánicas. Este método, que está teniendo gran auge en la preparación de materiales en pequeñas cantidades para investigación científica, empieza a pisar fuerte en el terreno de la producción industrial. Un estudio reciente del mercado de producción de partes ingenieriles a nivel industrial [1], ha puesto de manifiesto un crecimiento medio anual (CMA) de aproximadamente un 7% hasta el año 2000 para piezas pulvimetalúrgicas producidas por solidificación rápida. El crecimiento se muestra en la Tabla 1.1 para los cuatro campos de aplicación más importantes de las aleaciones férreas.

Tabla 1.1: Crecimiento medio anual de partes ingenieriles producidas por medio de técnicas pulvimetalúrgicas hasta el año 2000.

Aplicación	CAM [%]
Cojinetes y engranajes	4,7
Carburos y herramientas	5,8
Partes estructurales	7,6
Imanes	11,1

De entre las técnicas existentes para la producción de materiales metálicos por solidificación rápida, se han elegido la atomización por gas inerte y la rueda giratoria (melt spinning), que son las más atractivas desde el punto de vista de su futura aplicabilidad industrial por ofrecer la mayor velocidad de producción industrial [2].

En este trabajo, se han investigado dos aleaciones: Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr y Al-6%Fe-5%Ce. Salvo que se indique específicamente, la concentración de los elementos se dará referida a porcentajes másicos. Estas aleaciones son muy diferentes entre sí, pero tienen una clara perspectiva de utilización en el futuro una vez desarrolladas. Se trata de una aleación de base aluminio de gran estabilidad térmica, lo que posibilita su posible aplicación a temperaturas de hasta 300°C, y una aleación de base hierro con un alto contenido en carbono y boro con posibles aplicaciones como acero rápido por su gran resistencia a elevada temperatura. Con este trabajo se ha pretendido extender el cúmulo de conocimientos y experiencias necesarias para el desarrollo de nuevos materiales. Aunque el objetivo de su investigación no es puramente académico, tampoco se ha tratado de optimar parámetros de deformación, endurecimiento, etc., para su puesta en el mercado, sino más bien, presentar las cualidades de estos materiales frente a una posible aplicación industrial.

1.1 Aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr

En el presente trabajo de investigación se ha estudiado la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr. Se trata, por lo tanto, de un acero hipereutectoide con una concentración extremadamente elevada en boro.

Se ha escogido una concentración en cromo relativamente baja. El cromo, como es sabido, tiene una influencia, calificable como crítica, de cara al tratamiento térmico del acero, templabilidad, control de tamaño de grano, esferoidización de la cementita y resistencia a la descarburación del acero. El tantalio y el cromo son elementos estratégicos considerados como muy vulnerables. Por esta razón, la tendencia actual es a reducir el contenido en cromo de las coladas y, por otra parte, a sustituirlo por otros elementos de aleación menos vulnerables.

El boro, por su parte, constituye un importante elemento de aleación especialmente en aceros. Su capacidad para mejorar la templabilidad de éstos, en concentraciones del orden de partes por millón (ppm), no representa hoy en día ningún secreto para la industria del acero. Tampoco lo es, el que en concentraciones superiores a unos pocos ppm y mediante métodos convencionales de fusión y colada, la adición de grandes cantidades de este elemento supongan múltiples inconvenientes.

Los métodos actuales de elaboración de aleaciones juegan un papel muy importante, dado que están abriendo vías de incorporación de elementos en materiales, en cantidades totalmente impensables hace tan sólo unos pocos años. En este sentido, el boro es uno de los elementos que más interés ha despertado, junto con determinados elementos de transición, especialmente en conjunción con la producción de aleaciones por solidificación rápida. Como consecuencia de todo ello, el interés científico por el boro no está centrado hoy en día sólo en el estudio de su influencia sobre la mejora de propiedades específicas de los aceros como, por ejemplo, la templabilidad de aceros ferríticos [4-6] o la fluencia dúctil de aceros austeníticos [7-9] en cantidades de ppm. También existe un gran interés en su utilización por su reconocida capacidad para formar materiales amorfos férreos con interesantes propiedades magnéticas [10-13], como elemento que afina y

estabiliza el tamaño de grano, como elemento que confiere dureza sin detrimento de la densidad [14], por su carácter desoxidante [4,15], y en el caso particular de los aceros con elevado contenido en boro, por incrementar la resistencia a la abrasión [16] e impedir la grafitización.

1.1.1 Diagramas de equilibrio

Los diagramas de equilibrio binarios que pueden establecerse entre los cuatro elementos principales que constituyen el acero estudiado (Fe, Cr, C, B) son conocidos [17-19], razón por la que no se van a mostrar. Una excepción se ha hecho con el diagrama de equilibrio Fe-C, dado que el estudio de la constitución y estructura de todo acero tiene como base dicho diagrama. En la Fig. 1.1 se representa una porción del diagrama de equilibrio metaestable hierro-carburo de hierro. Sus rasgos característicos básicos se van a encontrar reproducidos, más o menos distorsionados por los elementos de aleación, tanto en el acero estudiado como en otros aceros más complejos.

Este diagrama de equilibrio se caracteriza por tres fases: ferrita (cúbica centrada en el cuerpo, cc), austenita (cúbica centrada en las caras, ccc) y cementita (ortorrómbica). La temperatura de transformación eutectoide es de 727°C.

El diagrama de equilibrio ternario Fe-C-Cr ha sido suficientemente estudiado por sus aplicaciones industriales. Cabe destacar, por el volumen y la importancia de los datos compilados, las revisiones realizadas por Kinzel y Crafts [20], Rivlin [21] y, más recientemente, las publicaciones de Raynor y Rivlin [22] y Andersson [23].

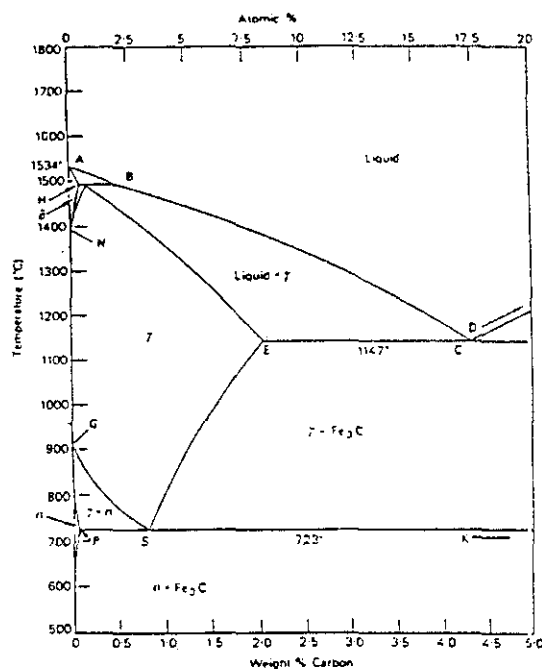


Fig. 1.1: Diagrama de equilibrio metaestable Fe-Fe₃C [19].

El diagrama de equilibrio ternario Fe-C-B es complejo y controvertido. Hoy en día sigue siendo motivo de estudio y controversia entre investigadores del tema. Los primeros intentos para clarificar dicho sistema parten de Vogel y Tammann en el año 1922 [24], quienes encuentran un eutéctico ternario a 1100°C para 1,5%C y 3,24%B, donde caldo, Fe₂B, Fe₃C y austenita están en equilibrio. A resultados semejantes llegan Borlera y Pradelli [25], quienes encuentran un eutéctico ternario a 1097°C para 1,25%C y 3,24%B. Para Kaneko, Nishizawa y Chiba [26] se trata de un peritético ternario a 1100°C para 1%C y 2,7%B. Stadelmeier y Gregg [27] obtienen resultados un tanto contradictorios, ya que presuponen la solidificación del carburo Fe₂₃(C,B)₆ de manera congruente, así como la presencia de tres eutécticos ternarios en los que dicho carburo, caldo y Fe₂B estarían en equilibrio con Fe₃(C,B) o con austenita, en dos de ellos; en el tercero, el caldo estaría en equilibrio con austenita, Fe₂₃(C,B)₆ y Fe₃(C,B). Este último equilibrio es, según Fomichev, Katkov y Kushnereva [28], el único eutéctico ternario. Además, según estos investigadores, el

$\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$ funde incongruentemente, originando dos peritéticos, en lugar de dos eutéticos. Schürmann y Li [29] encuentran cuatro puntos de transición, que no los definen ni como eutéticos ni como peritéticos: a) 4,1%C, 0,2%B a 1145°C, b) x%C, x%B a 1148°C (la concentración en boro y carbono no es facilitada en la publicación), c) 1,5%C, 4,5%B a 1191°C, y d) 0,7%C, 7,2%B a 1350°C. En la Fig. 1.2 se representa la superficie de solidificación del sistema Fe-C-B según estos autores; en los apartados a) hasta f) se dan detalles del mismo que se comentan en el trabajo original. De éstos, los tres primeros constituyen los vértices de la superficie de solidificación de la borocementita primaria ($\text{Fe}_3(\text{C,B})$). De acuerdo con estos investigadores, la borocementita solidifica congruentemente. Además, la línea de solidificación eutética, a lo largo de la cual el caldo está en equilibrio con austenita y borocementita, presenta un mínimo a 1129°C para 1,5%C y 4,5%B, sin que se tenga un punto de equilibrio entre las cuatro fases.

La superficie de solidificación de la austenita en el diagrama de equilibrio Fe-C-B, presenta una tendencia isoterma y un punto de inflexión, de acuerdo con los resultados de Nagumo y Sato [30]. Estas conclusiones son similares a las de Borlera y Pradelli [25], así como a las de Schürmann y Li [29].

Las secciones isotermas del sistema Fe-C-B en la esquina rica en Fe se representa en la Fig. 1.3 para diferentes temperaturas. A partir de estas secciones se puede seguir la evolución de las fases de equilibrio desde 700 hasta 1000°C. Cabe destacar la existencia de un total de cinco campos monofásicos constituidos por las fases: ferrita, austenita, Fe_2B , $\text{Fe}_3(\text{C,B})$ y $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$, además de las correspondientes regiones bifásicas y trifásicas. Se observa que a medida que aumenta la temperatura, aumenta el campo de estabilidad de la fase $\text{Fe}_3(\text{C,B})$. La solubilidad máxima de boro se obtiene a 800°C y corresponde a la estequiometría ($\text{Fe}_3(\text{C}_{0,20}\text{B}_{0,80})$). Las secciones isotermas mostradas son similares a las presentadas por Borlera y Pradelli [32] a partir de resultados experimentales y a las de Ohtani y col. [33] obtenidas a partir de datos termodinámicos con ayuda de un programa de ordenador.

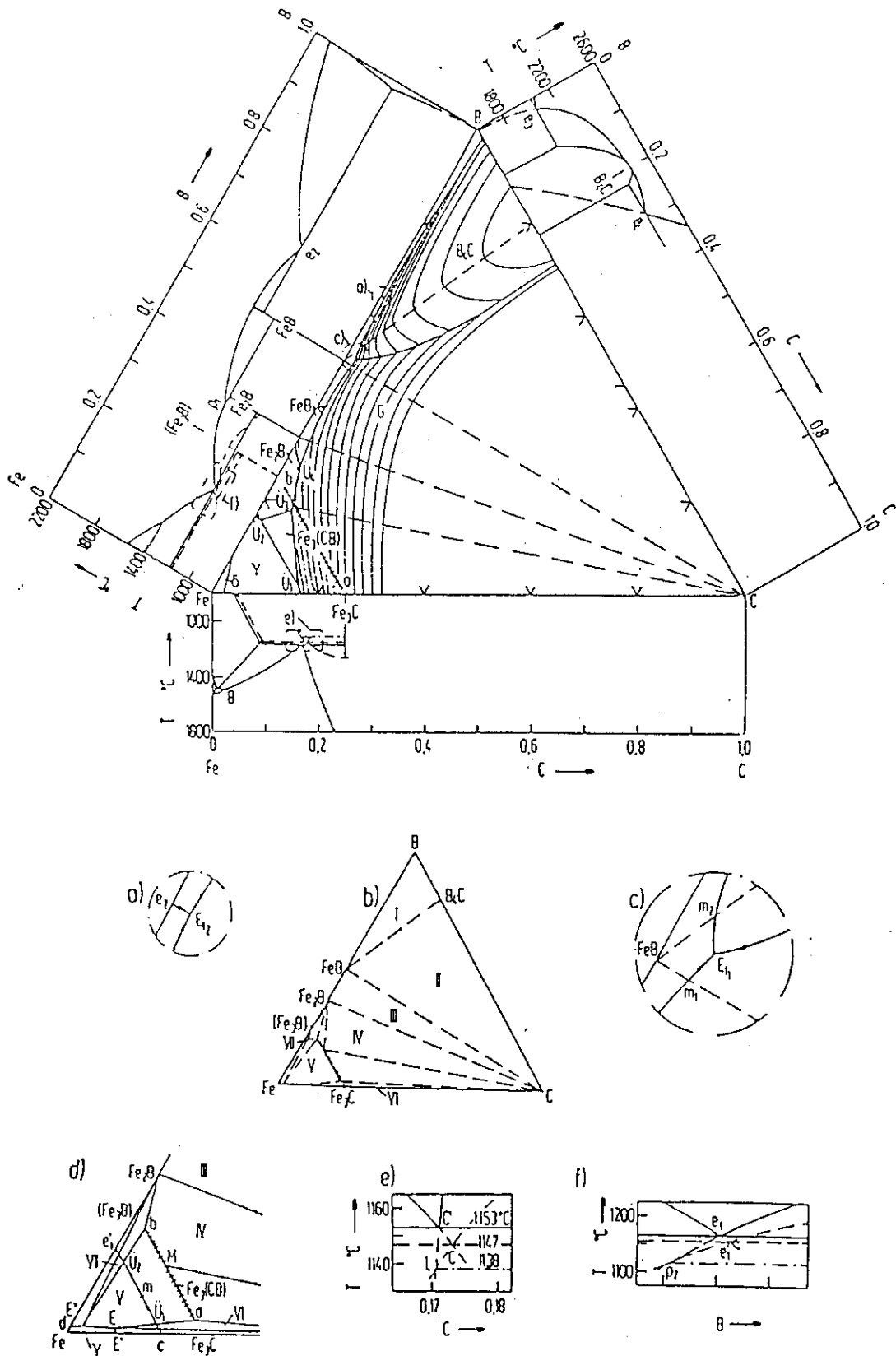


Fig. 1.2: Superficie de solidificación y diagramas de equilibrio asociados del sistema ternario Fe-C-B [29].

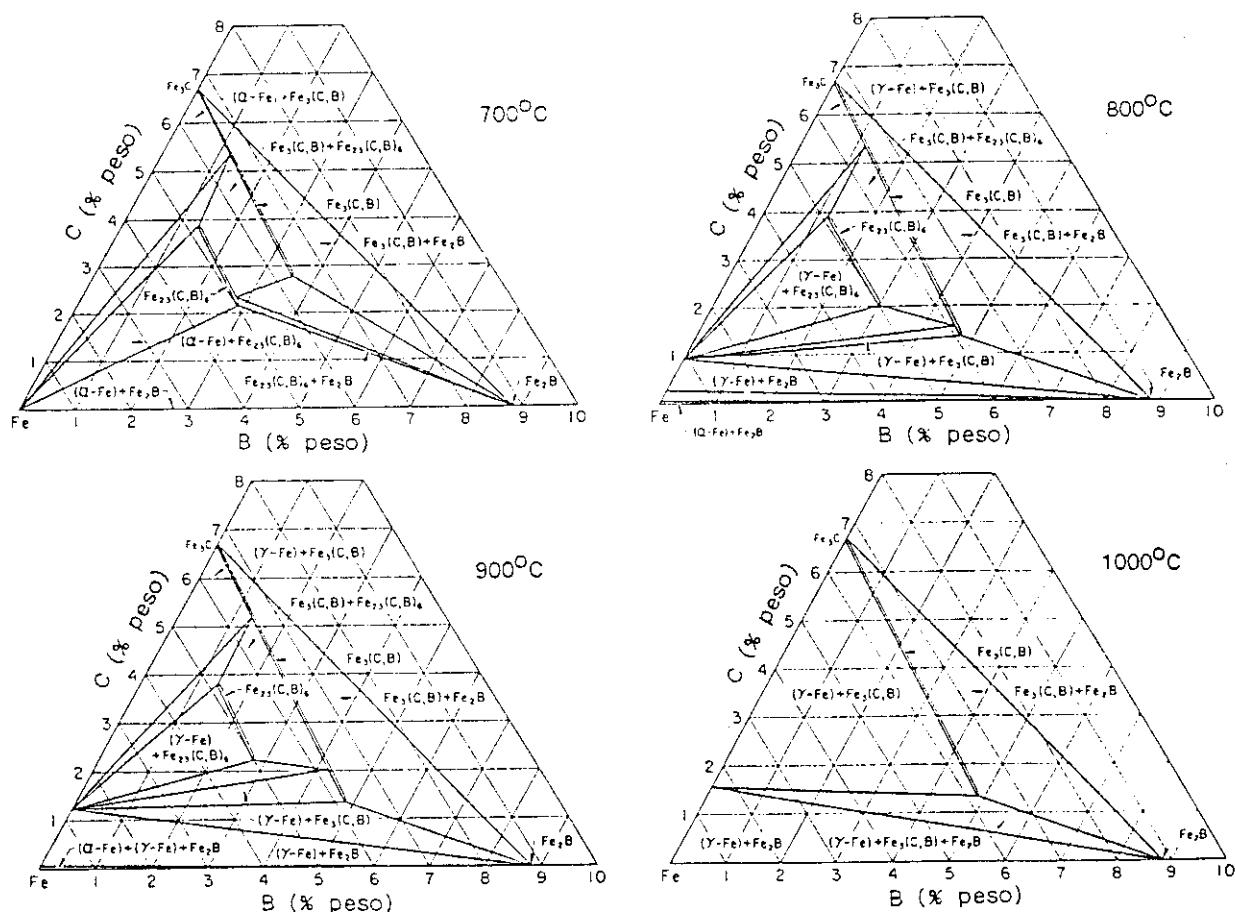
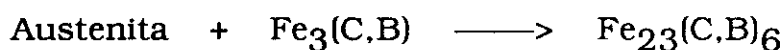


Fig. 1.3: Secciones isotermas del sistema de equilibrio Fe-C-B a 700, 800, 900 y 1000°C [31].

De acuerdo con el diagrama de equilibrio Fe-C-B, el borocarburo $\text{Fe}_{23}(\text{C,B})_6$ se forma a partir de austenita y borocementita, de acuerdo con la reacción:



La temperatura a la que tiene lugar esta reacción es fuente de controversia entre los diferentes autores. Mientras que para Borlera y Pradelli [32], de acuerdo con su estudio metalográfico, la reacción se produce a $965 \pm 5^\circ\text{C}$, para Hasebe y Nishizawa [34], después de un análisis termodinámico del sistema Fe-C-B, el campo de estabilidad del borocarburo se extiende entre 600 y 970°C . Para Kaneko y col. [26], este borocarburo deja de ser estable a los 940°C . Los estudios

termodinámicos de Ohtani y col. [33], con ayuda de un programa de ordenador y presuponiendo una posición intersticial de los átomos de boro en las diferentes fases presentes en el diagrama de equilibrio, llegan a establecer una temperatura máxima de 940°C, a partir de la cual se produce la descomposición del borocarburo.

No se ha encontrado en la literatura un análisis formal del sistema de equilibrio Fe-C-B-Cr. Sin embargo, existen evidencias de que, para concentraciones de cromo inferiores al 15%, y desde un punto de vista cualitativo, la secuencia de solidificación está regida básicamente por la establecida según el diagrama de equilibrio Fe-C-B [35].

El cromo juega un papel importante en el sistema Fe-C-B, incluso en pequeñas concentraciones. Este elemento aumenta el campo de estabilidad de la ferrita, dado su carácter alfégeno, y actúa como estabilizador del boruro de hierro Fe_2B . Asimismo, estabiliza la cementita y el borocarburo $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ para lo que es suficiente, respectivamente, la adición de un 1% [22] y un 0,5% [26] de este elemento. Este último efecto es semejante al presentado por la adición de molibdeno. La acción estabilizadora del cromo es tanto más acusada cuanto mayor es su concentración [26,36].

1.1.2 Fases presentes

Las características cristalográficas de las fases que pueden estar presentes en el acero estudiado se han compilado en la Tabla 1.2.

A continuación se hace una descripción somera de las fases presentes:

1) Ferrita: Solución sólida de C en Fe- α . Puede contener B y Cr. El cromo afecta el campo de estabilidad de la ferrita dado su carácter alfégeno. Este elemento ocupa posiciones sustitucionales en la red de la ferrita. En el caso del boro, no existe acuerdo entre los resultados experimentales sobre el tipo de solución sólida que forma con la ferrita. El boro tiene un tamaño crítico, según se observa en la Tabla 1.3 [39], dado que es demasiado grande para ocupar las posiciones intersticiales [40], pero demasiado pequeño para ocupar

posiciones sustitucionales [41]. Para otros investigadores, el boro, precisamente por sus características, puede ocupar ambas posiciones en la red de la ferrita [42]. La solubilidad de boro en la ferrita es muy pequeña, alcanzando un valor máximo de 82 ppm a 906°C.

Tabla 1.2: Características cristalográficas de las fases presentes.

Fase	Estructura	Grupo espacial	Tipo	Parám. red [nm]	Ref.
Ferrita	cc	$O_H^9-I_{M3M}$	Mo	$a = 0,2866$	[37]
Austenita	ccc	Fm3m (225)	Cu	$a = 0,360^*$	[37]
$M_{23}X_6$	cúbica	Fm3m	$Cr_{23}C_6$	Variable	[32]
M_3C	ortorrómbica	$DO_{11}-Pnma$	Fe_3C	$a = 0,5409$ $b = 0,6743$ $c = 0,4586$	[37]
M_3X	ortorrómbica	$DO_{11}-Pnma$	Fe_3C	Variable	[38]
M = Fe, Cr					
X = C, B					
* Determinado para 0,75%C					

Tabla 1.3: Radio atómico de algunos elementos no metálicos.

Elemento	Radio [nm]
C	0,082
N	0,086
B	0,095

2) Austenita: Solución sólida de C en Fe- γ . Puede contener B y Cr. El boro ocupa posiciones intersticiales en la red del Fe- γ . La solubilidad del boro en esta fase es extremadamente pequeña. A 906°C, la solubilidad de B en hierro- γ es incluso menor que en hierro- α .

3) $(\text{Fe,Cr})_3(\text{C,B})$: También denominada borocementita. Puede llegar a disolver hasta 0,5%C, así como hasta 40%Cr. La máxima solubilidad de B en cementita es de 5,3% a 1000°C, lo que equivale a la sustitución del 80% de los átomos de C por B.

La borocementita es isomorfa con las fases metaestables Fe_3C y Fe_3B , es decir tiene una estructura ortorrómbica. De acuerdo con medidas cristalográficas [32,40], el boro ocupa en esta fase posiciones intersticiales. El parámetro de red de la borocementita exenta de Cr aumenta linealmente con la concentración en boro. En presencia de cromo, el parámetro de red presenta un punto singular, traducido en un mínimo para el caso de las constantes reticulares a y b y un cambio en la pendiente de la curva para el caso del parámetro c [38]. En consecuencia, el volumen reticular presenta igualmente un mínimo para un 9% (atómico) de Cr. Este comportamiento anómalo está en relación con la variación de las constantes magnéticas de la fase.

4) $(\text{Fe,Cr})_{23}(\text{C,B})_6$: También denominado borocarburo. Posee una estructura cúbica, semejante a la de las fases M_{23}C_6 y M_{23}B_6 , en donde M representa Fe y/o Cr. Este borocarburo puede llegar a

solubilizar hasta un 3%C y una cantidad variable de Cr, en función de la relación B/C [43]. Así, por ejemplo, a 800°C el 17% de los átomos de Fe pueden ser sustituidos por Cr cuando la relación B/C es de 0,6/0,4, el 24% cuando es de 0,5/0,5 y el 100% cuando es de 0,25/0,75. La constante reticular de esta fase está fuertemente influenciada por la relación B/C presente para una determinada relación Fe/Cr. La influencia del Cr sobre el parámetro de red presenta, igual que en el caso de la borocementita, un punto mínimo para determinadas relaciones Fe/Cr.

1.2 Aleación Al-6%Fe-5%Ce

Las aleaciones de base aluminio están viviendo un resurgir con la utilización de la SR como método alternativo de producción. Las nuevas aleaciones, especialmente las estables a elevadas temperaturas (en torno a 300°C), son candidatas excepcionales para reemplazar a las aleaciones de base Ti en determinados componentes de motores a reacción y turbinas, atractivo complementado por su mejor mecanizado y menor densidad y coste.

Las aleaciones de base Al para aplicaciones a elevada temperatura requieren un reforzamiento proveniente de una relativamente elevada fracción de volumen de fases dispersas. Estas fases deben ser térmica y cinéticamente estables a dichas temperaturas, es decir no deben sufrir transformaciones de fases ni coalescer bajo las condiciones de servicio. En este sentido, el esfuerzo de los investigadores está centrado en la elaboración de dos tipos de aleaciones:

- 1) Aleaciones de base aluminio endurecidas por dispersoides de óxidos del metal. La resistencia a la tracción es elevada hasta temperaturas próximas a la de fusión, pero la ductilidad es limitada debido a la heterogénea distribución de los dispersoides en la matriz.

- 2) Aleaciones obtenidas por solidificación rápida. Ello supone la extensión de los límites de solubilidad de la mayoría de los elementos aleantes, afinamiento de la microestructura, reducción de

la segregación química, cambios morfológicos en la estructura de las fases primarias y formación de fases metaestables [44]. Gracias a este método de elaboración se pueden conseguir dispersiones homogéneas de fases intermetálicas. Esta ha sido la vía de preparación elegida en el presente trabajo.

Desde el punto de vista de la metalurgia física, las aleaciones de base Al con aplicaciones a elevada temperatura elaboradas por vía de SR, han de contar con la presencia de elementos de aleación que tengan una baja solubilidad en Al en estado sólido y solubilidad total en estado líquido. Además, han de tener pequeñas velocidades de difusión en Al en estado sólido, con objeto de minimizar la velocidad de crecimiento de los dispersoides. El hierro y el cerio cumplen las condiciones anteriores. Como se observa en las Figs. 1.4 y 1.5 respectivamente, la máxima solubilidad de Fe en Al es 0,027% (atómico) a 655°C, y 0,01 % (atómico) a 639°C para el caso del Ce. Por SR, la solubilidad de Fe en Al puede incrementarse hasta un 4,4% (atómico) y la del Ce hasta un 1,9% (atómico) [45]. En la Tabla 1.4, que compila los datos de difusión de algunos elementos en Al en estado sólido, puede comprobarse la baja difusividad del Ce en Al. En la tabla se presentan, igualmente, los datos de otros elementos presentes en las aleaciones de las series 2000 y 7000, pudiéndose comprobar que para una temperatura dada, 450°C, estos elementos difunden un orden y cuatro ordenes de magnitud más rápido que el Fe y el Ce, respectivamente

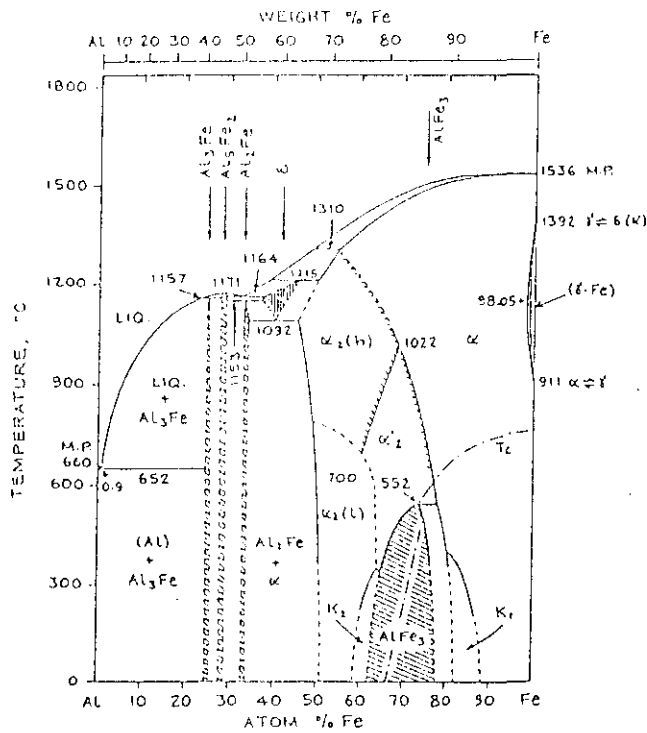


Fig. 1.4: Diagrama de equilibrio Al-Fe [47].

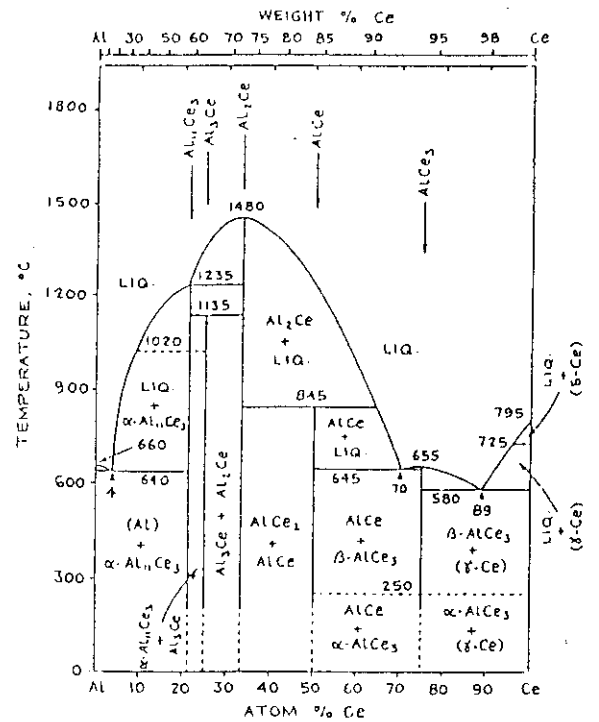


Fig. 1.5: Diagrama de equilibrio Al-Ce [47].

Tabla 1.4: Datos de difusión de varios elementos en Al.

Elemento	Temp. [°C]	Do [m ² /s]	Q [kJ/mol]	D(450°C) [m ² /s]
Fe	20-642	$0,12 \cdot 10^{-4}$	134,8	$2,6 \cdot 10^{-15}$
Ce	450-630	$1,9 \cdot 10^{-10}$	111,3	$1,9 \cdot 10^{-18}$
Cu	300-500	$3,3 \cdot 10^{-4}$	146,5	$1,0 \cdot 10^{-14}$
Zn	300-500	$4,0 \cdot 10^{-7}$	100,5	$2,5 \cdot 10^{-14}$
Mg	300-500	$6,3 \cdot 10^{-6}$	113,0	$4,9 \cdot 10^{-14}$

1.2.1 Diagramas de equilibrio y estructuras cristalinas

En las Figs. 1.4 - 1.7 se presentan los diagramas de equilibrio binario que se pueden establecer entre los elementos principales de la aleación Al-Fe-Ce. Respecto al sistema Al-Fe hay que señalar que la estequiometría de la fase de equilibrio Al_3Fe , que solidifica como fase primaria para concentraciones en Fe superiores a 0,9% (atómico), responde más a la fórmula $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ que a Al_3Fe [46].

Del diagrama de equilibrio ternario Al-Fe-Ce, en su esquina rica en Al, se conoce solamente la sección isoterma a 500°C, que se reproduce en la Fig. 1.7. De acuerdo con la misma, únicamente existe una fase intermetálica ternaria en equilibrio con Al, que responde a la estequiometría $\text{Al}_{10}\text{Fe}_2\text{Ce}$.

La velocidad de solidificación tiene una particular importancia en la formación de las fases estables en este tipo de aleaciones. Así, en aleaciones binarias Al-Fe y para concentraciones en Fe por encima del 5%, se suprime la formación del eutéctico Al- $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ y se sustituye por el eutéctico Al- Al_6Fe , donde Al_6Fe es una fase metaestable [49].

Las características cristalográficas de las fases, tanto estables como metaestables, que se pueden presentar en la aleación estudiada se han resumido en la Tabla 1.5.

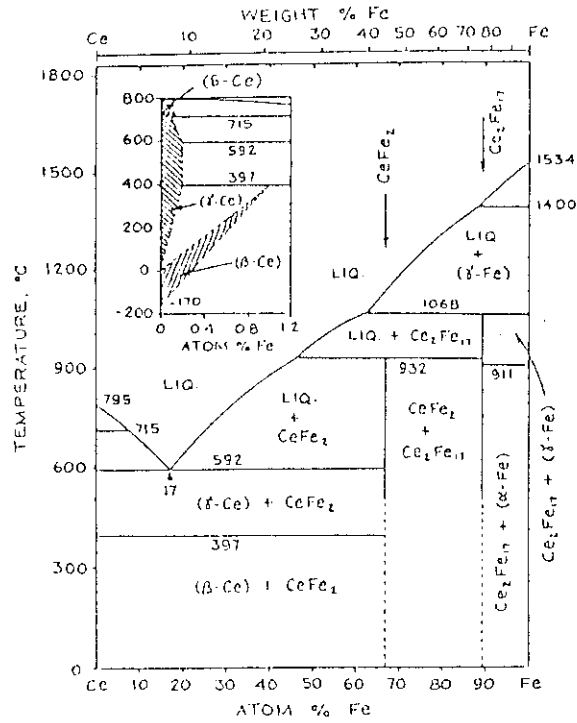


Fig. 1.6: Diagrama de equilibrio Ce-Fe [47].

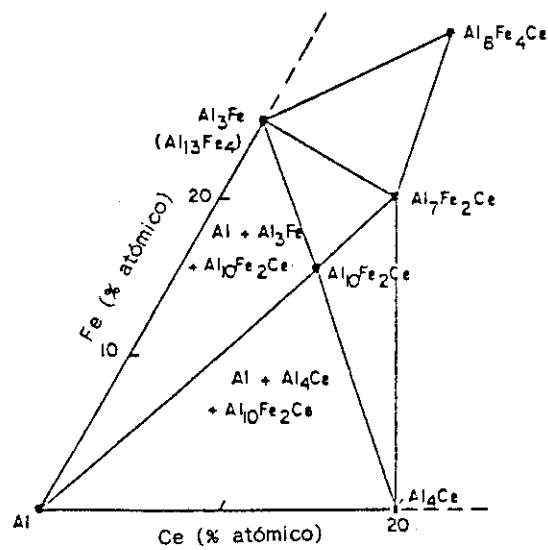


Fig. 1.7: Sección isoterma a 500°C del diagrama de equilibrio Al-Fe-Ce [48].

Tabla 1.5: Datos cristalográficos de diversas fases estables y metaestables del sistema Al-Fe-Ce.

Fase	Estructura	Grupo espacial	Parám. red [nm]	Ref.
Al	ccc		a = 0,4049	[37]
Al ₁₃ Fe ₄	monoclínica	C2/m	a = 1,5489 b = 0,8083 c = 1,2476 (β = 107°43')	[50]
Al ₁₀ Fe ₂ Ce	ortorrómbica	Cmcm ó Cmc2	a = 0,894 b = 1,022 c = 0,906	[51]
Al ₆ Fe*	ortorrómbica	Cmcm	a = 0,6446 b = 0,7440 c = 0,8779	[52]
Al-Fe-Ce-1*	simetria de orden 5			[51]
Al-Fe-Ce-2*	ortorrómbica	Cmmm, Cmm2 ó C222	a = 0,894 b = 1,022 c = 0,42	[51]
* Fase metaestable				

2 Método experimental

2.1 Preparación de las aleaciones

Se han preparado dos aleaciones distintas: una de base hierro y otra de base aluminio. En ambos casos, se ha recurrido a técnicas de solidificación rápida para su elaboración. Además, en el caso concreto de la aleación de base hierro, se preparó otra aleación mediante técnicas convencionales de fusión y colada en la que se probaron diferentes tratamientos termomecánicos.

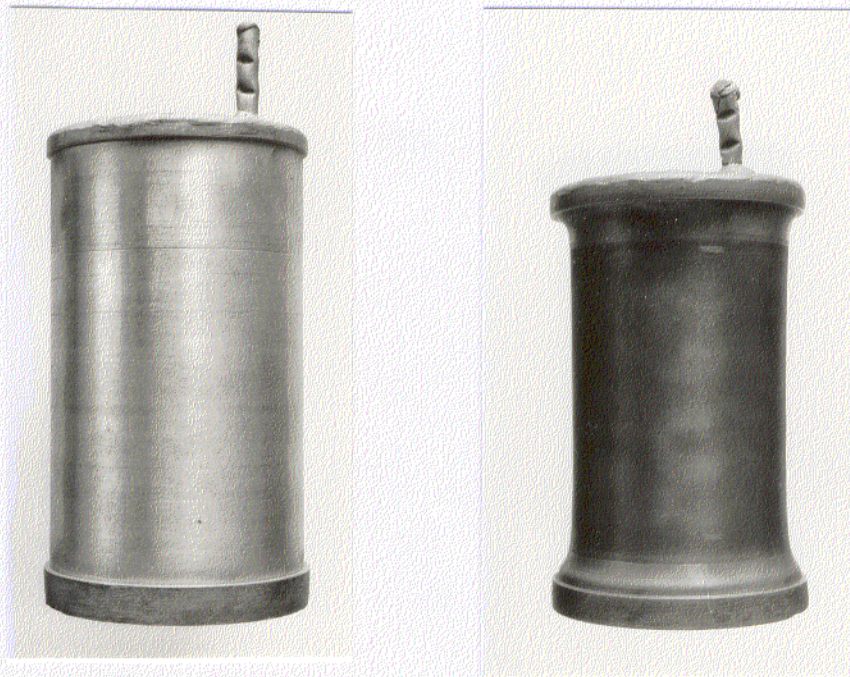
La preparación de las aleaciones pulvimetalúrgicas por SR se realizó mediante el proceso de atomización con gas. En el caso de la aleación de base aluminio se utilizó también la técnica de la rueda (melt spinning).

La atomización requiere la obtención previa de la aleación por métodos tradicionales de fusión y colada. La fusión se llevó a cabo en un horno de inducción en atmósfera de argón a partir de hierro electrolítico, carbón y boruro de hierro en el caso de la aleación de base hierro, y de aluminio del 99,95%, hierro electrolítico y cerio, en el caso de la aleación de base aluminio.

La atomización de ambas aleaciones se realizó con argón. Previamente, y en el caso concreto de la aleación de base Al, se efectuó un ensayo de atomización con agua, resultando partículas irregulares, grandes y de morfología incontrolada, como se verá posteriormente. Tras su estudio metalográfico, se decidió por la atomización con argón, que es un gas inerte frente a los aleantes de ambas aleaciones, posee propiedades térmicas adecuadas y, además, es relativamente barato [53]. Producto de la atomización son finísimas partículas de polvo con un diámetro medio de 20 μm para la aleación de base Fe, y de 67 μm para la aleación de base Al.

La preparación de cintas de la aleación de base Al se efectuó por el método de la rueda, a partir de material atomizado y compactado por extrusión. Se utilizó una rueda de cobre, de 500 mm de diámetro y 50 mm de anchura, girando a una velocidad periférica de 25 m/s, y un crisol de cuarzo con un orificio circular para la salida del caldo de 0,5 mm de diámetro, separado de la rueda una distancia comprendida entre 2 y 5 mm. Se empleó argón, a la presión de 220 mbar, como gas propulsor.

Para la consolidación del polvo se idearon cápsulas contenedoras de acero al carbono en el caso de la aleación de base Fe, tal como la mostrada en la Fig. 2.1, y de aluminio en el caso de la aleación de base Al. En ambos casos, el polvo se compactó a temperatura ambiente en una prensa uniaxial bajo una presión de 250 MPa. Con objeto de minimizar el contenido de humedad y de gases en el interior de la cápsula, se hizo vacío dinámico a una temperatura aproximada de 550°C para la aleación de base hierro, y 250°C para la aleación de base Al, condiciones bajo las que se sellaron las cápsulas.



ESCALA 1:2

Fig. 2.1: Aspecto de la cápsula de hierro antes y después de la compactación CIC. Condiciones de compactación: 700°C/200 MPa/5 h.

La consolidación de la aleación de base hierro se efectuó por compactación isostática en caliente (CIC), a 700 y 900°C con presiones de 200 y 180 MPa, respectivamente. Durante la compactación a 700°C, la velocidad de calentamiento en la prensa fue de 7 K/min, con un tiempo de permanencia de 5 h y una velocidad de enfriamiento de 5 K/min. En la Tabla 2.1 se han

resumido las condiciones de compactación y tamaño de partícula de polvo, d_p , empleado en cada caso. En la Fig. 2.1 se puede observar el aspecto de la cápsula antes y después de la compactación (700°C/200 MPa). La cápsula se contrajo un 13% como consecuencia de la compactación isostática.

Una porción del polvo de aleación de base Fe se compactó por extrusión directa. Para ello, fue encapsulado, compactado en frío, precalentado y evacuado como se indicó anteriormente. Después de diversos ensayos infructuosos, se determinaron las condiciones óptimas de extrusión, a una temperatura de aproximadamente 1050°C y con un grado de reducción del 84%, es decir con una relación $S_0 : S = 6,25 : 1$, donde S es la sección instantánea y S_0 la sección inicial.

Tabla 2.1: Resumen de las condiciones de compactación del polvo de la aleación de base hierro.

Tamaño de partícula	Método de compactación	Condiciones de compactación
$d_p < 56 \mu\text{m}$	CIC	700°C/5,0 h/200 MPa
$56 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$	CIC	700°C/2,5 h/180 MPa
$56 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$	CIC	900°C/2,5 h/180 MPa
$d_p < 56 \mu\text{m}$	Extrusión	1050°C/6,25:1
$56 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$	Extrusión	1050°C/6,25:1

La compactación de la aleación de base Al se realizó, básicamente, por extrusión directa a una temperatura de aproximadamente 300°C, con una relación $S_0 : S = 12,9 : 1$. Una pequeña parte del polvo restante se compactó por CIC a 400°C y una presión de 180 MPa. La velocidad de calentamiento en el prensa fue de 20 K/min, el tiempo de permanencia de 7 h y la velocidad de enfriamiento de 14 K/min. No se observó una reducción importante en las dimensiones de la cápsula después de la compactación.

El análisis químico de la aleación de base Al, en porcentajes másicos, dio los siguientes resultados,:

Fe : 5,89%
 Ce : 5,2%
 La : < 0,002%
 Al : Resto

Los resultados del análisis químico, en sus elementos principales de aleación, para la aleación de base hierro, se han resumido en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Análisis químico de la aleación de base Fe, dado en porcentajes másicos.

Condición	C	Cr	B	Mn	Si	P*	S*
Colada	1,1	1,54	0,77	0,012	0,03	<20	
Polvo ($d_p < 56\mu\text{m}$)	1,28	1,68	0,81	0,013	0,10	61	26
Polvo ($56\mu\text{m} < d_p < 90\mu\text{m}$)	1,33	1,72	0,81	0,013	0,10	72	25
Extrusión ($d_p < 56\mu\text{m}$)	1,32	1,69	0,53	0,014	0,06	77	
CIC ($d_p < 56\mu\text{m}$)	1,30	1,66	0,50	0,014	0,06	63	
Extr. ($56\mu\text{m} < d_p < 90\mu\text{m}$)	1,29	1,55	0,81	0,015	0,07	72	

* Porcentajes expresados en ppm

2.2 Tratamientos térmicos y termomecánicos.

Los tratamientos térmicos y termomecánicos llevados a cabo en material consolidado para ambas aleaciones, se efectuaron en un horno en contacto con aire y a la presión atmosférica.

Los tratamientos térmicos realizados en material rápidamente solidificado (cintas y polvos) se llevaron a cabo en ampollas de cuarzo bajo un vacío de aproximadamente $2 \cdot 10^{-2}$ mbar.

En el caso del tratamiento de endurecimiento en la aleación de base hierro, la etapa de austenización se llevó a cabo en un horno en atmósfera de argón para evitar la descarburación.

Dado lo novedosa y la gran variedad y número de tratamientos realizados en los materiales, se ha preferido exponer los detalles de estos tratamientos en el capítulo de resultados.

Se ha elegido de la norma DIN 8583 como criterio para diferenciar la deformación en frío y en caliente. Según esta norma, la deformación en caliente es aquella realizada a una temperatura determinada, con aporte exterior de calor independientemente del calor generado por la propia deformación. Este criterio es independiente de la temperatura de recrystalización, la cual definía, en normas anteriores, la temperatura límite entre deformación en frío y en caliente.

2.3 Análisis metalográfico.

Tanto en el caso del material colado como del consolidado, se obtuvieron pequeñas probetas metalográficas, como es habitual, con ayuda de una sierra mecánica.

Con objeto de evitar posibles cambios microestructurales en polvos y cintas obtenidas por SR, se embutieron estos en frío, empleando un producto orgánico que garantiza un desprendimiento de calor despreciable durante su proceso de solidificación.

La preparación de las probetas para análisis metalográfico, tanto por microscopía electrónica de barrido (MEB) como óptica, fue la tradicional. Los reactivos de ataque químico empleados para la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr fueron los siguientes:

- 1) Microestructura en general [54]:

Nital

97 ml	H ₂ O
3 ml	HNO ₃

Picral

100 ml etanol
 4 g $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ (Ac. pícrico)

V2A-Beize

100 ml H_2O
 100 ml HCl
 10 ml HNO_3
 0,3 ml Vogels Sparbeize (inhibidor)

2) Fronteras de grano de ferrita:

Nital seguido de Picral

3) Borocementita/borocarburos (sin atacar la martensita)

100 ml Etanol
 10 ml H_2O_2
 1 ml HF

4) Martensita en estructuras templadas:

100 ml H_2O
 8 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Los reactivos de ataque utilizados para poner de manifiesto la microestructura de la aleación Al-6%Fe-5%Ce, fueron los siguientes:

1) Reactivo Keller [55]

100 ml H_2O
 2,5 ml HNO_3
 1,5 ml HCl
 0,5 ml HF

2) a) 75 ml H_2O
 25 g NaOH

b) 100 ml de la disolución anterior
 2 g $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ (Ac. pícrico)

Para el examen por microscopía electrónica de transmisión (MET) del material consolidado de la aleación de base Al, se prepararon discos de 3 mm de diámetro, adelgazándolos manualmente por desbaste hasta aproximadamente 100 μm . El proceso de adelgazamiento final y pulido se realizó en una celda electrolítica a 32°C, 20 V, empleando la técnica de electropulido de doble chorro y con una disolución de 2/3 de metanol y 1/3 de ácido nítrico como electrolito. En algunas de las probetas se identificaron los precipitados mediante análisis de energía dispersiva y difracción de electrones en ausencia de la matriz de Al. Para ello, se utilizó la técnica de ataque químico profundo de la matriz con una disolución al 10% de NaOH a una temperatura de aproximadamente 60°C durante unos 50 segundos, y posterior extracción de los precipitados con una laca especial. Las cintas de Al se examinaron por sus dos caras, protegiendo una de ellas y realizando el adelgazamiento por la otra.

La cuantificación de la microestructura se realizó de acuerdo con los métodos descritos en la literatura [56,57].

2.4 Análisis de rayos X

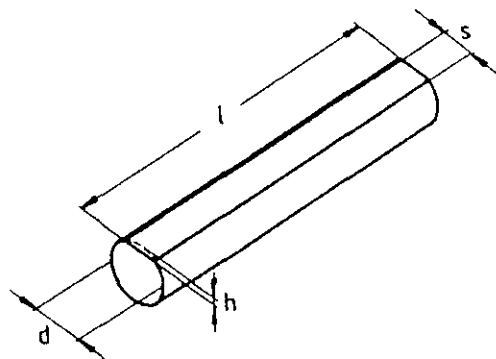
Los análisis previos de rayos X se llevaron a cabo, de acuerdo con la técnica de Debye-Scherrer, con ayuda de una cámara de polvo. Sin embargo, este método se abandonó ya que tanto la preparación de la muestra como la evaluación de las líneas es muy laboriosa y ofrece menos seguridad que la técnica difractométrica. En el caso de la aleación de base Fe, los ensayos de difracción de rayos X se llevaron a cabo a temperatura ambiente, con tubo de cobalto, bajo una tensión de 35 kV, una corriente de 30 mA, monocromador de cuarzo, y una velocidad de avance de 0,2 grados/min. En el caso de la aleación de Al, se eligió una radiación de Cu con filtro de LiF, a 40 kV y 20 mA.

2.5 Análisis térmico y calorimétrico

Los ensayos para la determinación de la temperatura de transición de las fases presentes, se efectuó mediante análisis térmico diferencial (ATD) y calorimetría diferencial (CD). Ambos se llevaron a cabo con velocidades de calentamiento y enfriamiento constantes de 10 K/min, empleando alúmina y el propio crisol de aluminio, respectivamente, como sustancia patrón. El ATD se llevó a cabo en atmósfera de argón en tanto que con la CD se trabajó en atmósfera de nitrógeno. Para el cálculo de la energía de activación puesta en juego en una reacción concreta, se realizaron ensayos en un amplio abanico de velocidades de calentamiento, de acuerdo con el método de Kissinger [58,59], estableciendo los límites de acuerdo con las propias limitaciones del aparato y de la aleación.

2.6 Propiedades físicas

El coeficiente de dilatación lineal térmica se determinó con un sistema de medida termomecánico, en un intervalo de temperatura desde temperatura ambiente hasta 1000°C (600°C en el caso de la aleación de base Al) y en atmósfera de argón para minimizar la oxidación. El módulo de elasticidad se determinó a temperatura ambiente por ultrasonidos [60,61], y en un intervalo de temperatura desde temperatura ambiente hasta 1000°C (600°C en el caso de la aleación base Al) mediante el método de las frecuencias de resonancia [62]. Dadas las características del horno del aparato, no se pueden realizar las medidas a temperatura elevada en atmósfera inerte. Las características de las probetas utilizadas se dan en la Fig. 2.2.



$$l = 100 \text{ mm}$$

$$d = 10 \text{ mm}$$

$$s = 6 \text{ mm}$$

$$h = 1 \text{ mm}$$

Fig. 2.2: Características de la probeta utilizada para la determinación del módulo de elasticidad por el método de las frecuencias de resonancia.

La densidad se determinó experimentalmente con una microbalanza (error de balanza: $\pm 21 \mu\text{g}$), mediante el método de la balanza hidrostática.

2.7 Propiedades mecánicas

La medida de dureza y microdureza Vickers en material compacto se realizó en superficies pulidas, de acuerdo con la norma DIN 50133, aplicando diferentes cargas durante diferentes tiempos. En el caso particular de material en forma de cintas y polvo se emplearon pequeñas cargas y tiempos menores.

La microdureza de algunas fracciones de partículas de polvo y cintas de la aleación de base Al se ha medido además con ayuda de un nanopenetrador, de acuerdo con el método descrito por Nix y col. [63, 64]. En la Fig. 2.3 se da una representación esquemática del modo de funcionamiento del nanopenetrador. El penetrador utilizado por este método de determinación de propiedades mecánicas es una pirámide de diamante de base triangular con una relación área/altura similar a la de la pirámide Vickers tradicional. La fuerza impuesta en la columna es proporcionada por un conjunto bobina-imán, cuya resolución está comprendida entre $0,25$ y $0,5 \mu\text{N}$. La capacidad de resolución en la detección de los desplazamientos de la pirámide, medidos mediante un sistema de pletinas, es de

0,2 a 0,3 nm. El ensayo comienza cuando el penetrador se encuentra en la superficie de la probeta. Entonces, se aplica una carga a velocidad constante hasta que el penetrador se encuentra a la profundidad deseada, se mantiene bajo esas condiciones un determinado periodo de tiempo, transcurrido el cual se descarga el sistema, por lo general, a la misma velocidad de carga. En el presente trabajo se realizaron ensayos a profundidades fijas de entre 600 y 200 nm, a velocidades de aplicación de la carga y descarga comprendida entre 3 y 6 nm/s y un tiempo de permanencia a la profundidad deseada de 10 s. Una huella típica realizada en una cinta de aleación Al-6%Fe-5%Ce se da en la Fig. 2.4

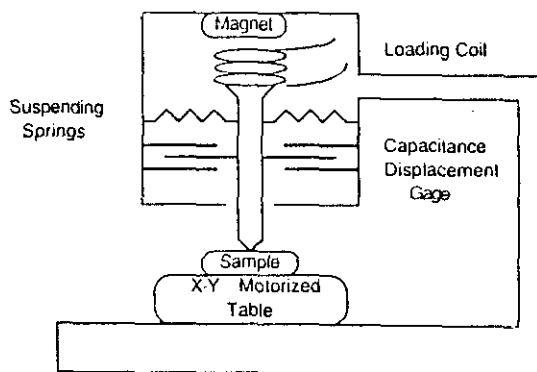


Fig. 2.3: Representación esquemática del mecanismo de indentación de un nanopenetrador [63].

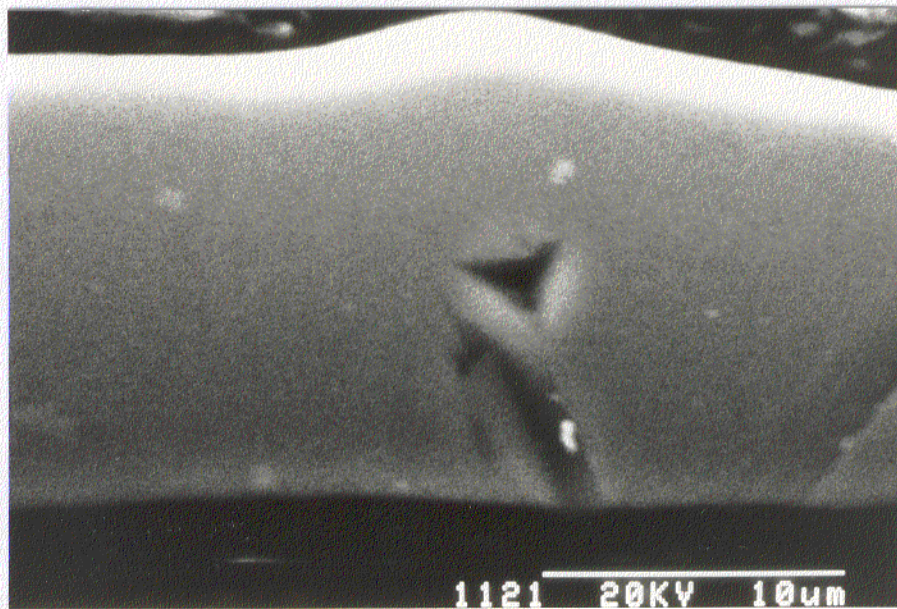


Fig. 2.4: Huella dejada por un nanopenetrador en una cinta de aleación Al-6%Fe-5%Ce.

El factor de intensidad de tensiones crítico, K_{IC} , se ha medido mediante ensayos de flexión en cuatro puntos, como se indica en la Fig. 2.5a, en probetas mecanizadas en la dirección perpendicular a la dirección de extrusión. Las características de las probetas utilizadas para este tipo de ensayo se han representado en la Fig. 2.5b.

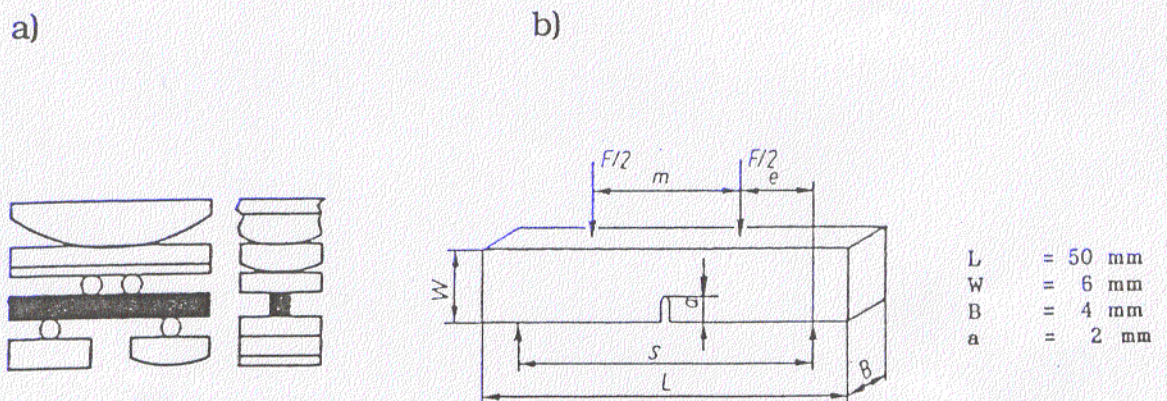
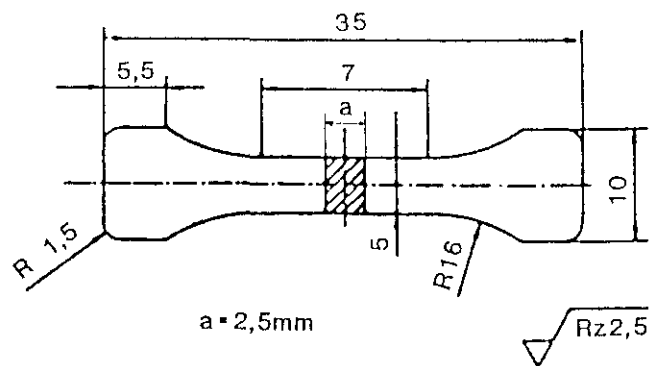


Fig. 2.5: a) Representación esquemática del ensayo para la determinación del factor de intensidad de tensiones crítico, K_{IC} . b) características de las probetas.

Los ensayos mecánicos de tracción se han llevado a cabo en material compacto empleando tanto probetas de superficie plana como circular (Fig. 2.6a y b) mecanizadas en la dirección paralela a la de laminación o extrusión. Mediante ensayos de tracción se obtuvo la deformación ingenieril, e , como $e = (l - l_0)/l_0$, donde l es la longitud instantánea de la probeta y l_0 la longitud inicial. A partir de e , se obtuvo la deformación real, ϵ , como $\epsilon = \ln(1+e)$.

En ensayos de tracción se determinó, también, la resistencia a la tracción, R_m , el límite elástico convencional, $R_{p0,2}$, el alargamiento a rotura, A , y la estricción, Z . Los ensayos a elevada temperatura se realizaron con una sobrepresión de argón para minimizar la oxidación.

a)



b)

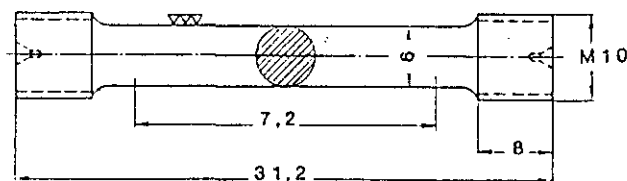


Fig. 2.6: Características de las probetas de tracción (dimensiones en mm): a) sección plana, b) sección circular.

Asimismo, se obtuvo el exponente de la velocidad de deformación, m , a partir de la ecuación, $\sigma = K \cdot \dot{\epsilon}^m$, donde σ es la tensión de fluencia ($\sigma = F/S$, donde F es la carga), $\dot{\epsilon}$ la velocidad de deformación ($\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$), y K una constante del material. Dicho exponente se ha obtenido a partir de ensayos de tracción a velocidad de deformación variable y temperatura constante.

En todos los casos, las dimensiones de las probetas utilizadas son las indicadas en la Fig. 2.6a. Todos los ensayos se realizaron de acuerdo con el método desarrollado por Walzer y Sherby [65] consistente en deformar la probeta inicialmente a una velocidad de deformación media para reducirla, una vez que la microestructura se ha estabilizado, hasta la velocidad de deformación de ensayo más baja. La energía de activación, Q , ligada al proceso de fluencia se determinó para un valor de σ/E constante, de acuerdo con la expresión $Q = R \cdot d(\ln \dot{\epsilon}) / d(1/T)$, donde R es la constante de los gases (8,316 J/mol) y T es la temperatura absoluta [66].

Los ensayos para la determinación de la resiliencia se efectuaron por impacto Charpy, de acuerdo con la norma DIN 50115. Las probetas utilizadas fueron las denominadas ISO-V, cuyas características vienen indicadas en la Fig. 2.7.

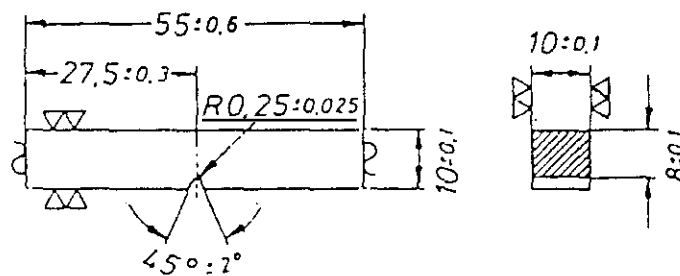


Fig. 2.7: Características de las probetas empleadas para los ensayos de impacto Charpy.

2.8 Oxidación

El comportamiento ante la oxidación se determinó sólo en el caso de la aleación de base Fe.

Se efectuaron ensayos isotermos a 400 y 500°C en un horno convencional en atmósfera de aire y a la presión atmosférica. Las probetas se eligieron con una relación superficie/masa grande. Sus superficies se prepararon siguiendo los métodos convencionales de preparación metalográfica, realizándose el pulido final con pasta de diamante de 1 μm . Las probetas así preparadas y desengrasadas, se introdujeron en crisoles colectores hasta el final del ensayo. Después de permanecer en el horno un determinado tiempo, el conjunto probeta-crisol se dejó enfriar fuera del mismo y se pesó a continuación. Este proceso se realizó hasta un tiempo total de aproximadamente 300 h. La ganancia de peso se determinó por diferencia respecto al peso inicial del conjunto probeta-crisol.

Mediante este método se pretende hacer un análisis cualitativo del comportamiento de la aleación elaborada por SR frente a la oxidación.

3 Aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr: Resultados, discusión y conclusiones

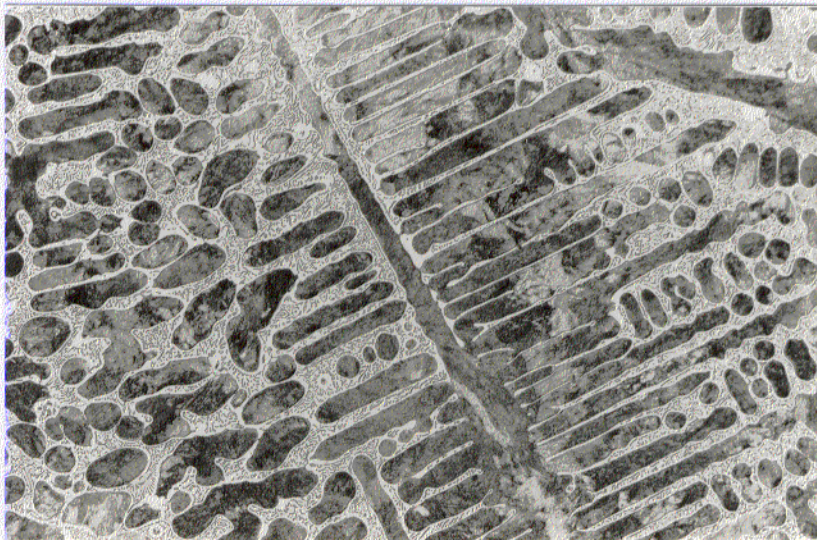
3.1 Resultados

3.1.1 Microestructura

3.1.1.1 Estado de colada y tratamientos termomecánicos

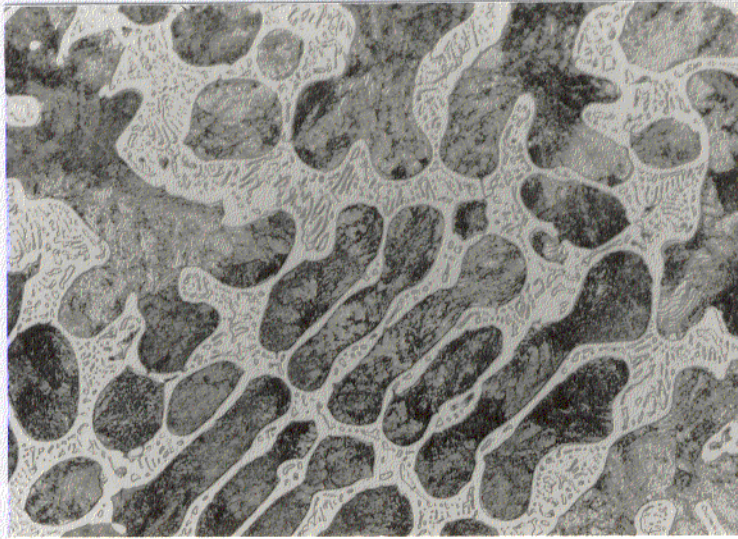
a) Estado de colada

La microestructura de la aleación en estado de colada está formada por dendritas grandes y bien desarrolladas, dentro de una matriz con estructura típica de solidificación eutéctica según se observa en la Fig. 3.1. Las dendritas están constituidas, a su vez, por una perlita laminar muy fina (Fig. 3.2). Esta perlita pasa a globular después de un tratamiento térmico de 12 h a 600°C y enfriamiento al aire (Fig. 3.3), manteniendo la estructura dendrítica de colada.



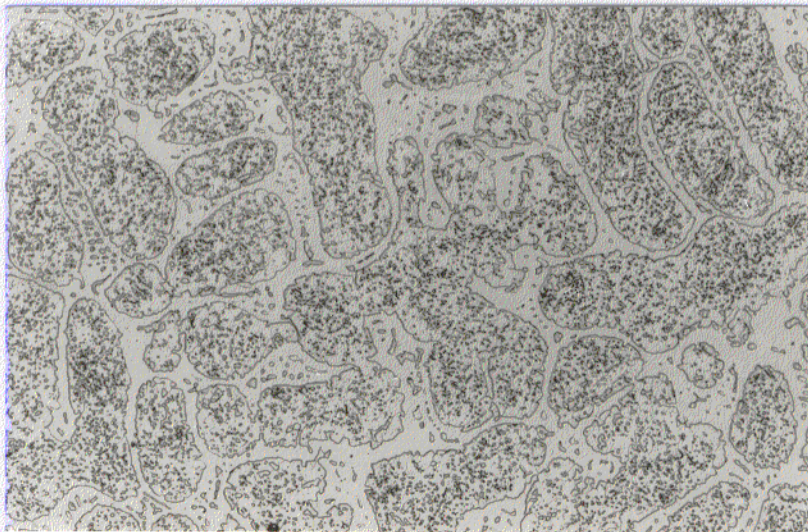
10 mm \Leftrightarrow 50 μ m

Fig. 3.1: Micrografía óptica de la aleación en estado de colada. Reactivo de ataque: nital.



10 mm \Leftrightarrow 20 μm

Fig. 3.2: Micrografía óptica de la aleación en estado de colada. Detalle de la Fig. 3.1. Reactivo de ataque: nital.



10 mm \Leftrightarrow 50 μm

Fig. 3.3: Micrografía óptica de la aleación en estado de colada después de 12 h a 600°C. Reactivo de ataque: nital.

Las fases presentes, determinadas por difracción de rayos X, son ferrita, cementita (M_3C , donde $M = Fe, Cr$) y un borocarburo de estequiometría compleja ($M_{23}X_6$, donde $M = Fe, Cr$; $X = C, B$). La distribución de los elementos determinada mediante análisis semicuantitativo con una microsonda electrónica, pone de manifiesto la concentración de Cr y B en espacios interdendríticos. La distancia media entre brazos secundarios de las dendritas de la aleación en estado de colada es de $13,1 \mu m$, lo que supone una velocidad de enfriamiento comprendida entre $3 \cdot 10^1$ y $3 \cdot 10^2 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, de acuerdo con estudios sobre solidificación de aceros [67].

b) Tratamientos termomecánicos

Con la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr se practicaron diversos tratamientos termomecánicos, cuyo objetivo es la obtención de una microestructura apta para una conformación superplástica. Para ello, es prerequisite importante tener una microestructura de pequeños granos ($< 10 \mu m$) y una segunda fase fina y homogéneamente dispersa.

Los tratamientos termomecánicos se idearon en base a los desarrollados por Sherby y col. para la obtención de estructuras semejantes en aceros de ultraalto contenido de carbono, y en fundiciones blancas [65,68].

Los tratamientos termomecánicos se realizaron fundamentalmente en dos etapas. La primera etapa en todos ellos es común, y consiste en la deformación por forja o por laminado a temperaturas de aproximadamente $1050^\circ C$ y posterior enfriamiento al aire. Esta deformación destruye la estructura dendrítica de colada, formando perlita laminar y grandes borocarburos. No se ha observado una diferencia apreciable ni en tamaño ni en la distribución de los últimos por efecto del tipo de proceso de conformación. La segunda etapa se completó a través de cuatro vías diferentes:

1. Laminado continuo desde temperaturas comprendidas entre 970 y 800°C hasta una temperatura por debajo de la A_1 .
2. Laminado reiterado bajo las condiciones indicadas en el apartado anterior.
3. Laminado isotermo a 970°C y enfriamiento al aire, seguido de un segundo laminado isotermo a 650°C y enfriamiento al aire.
4. Laminado isotermo a 720°C con enfriamiento al aire.

La microestructura resultante es, en todos los casos, muy semejante. Esta consiste de grandes borocarburos, que coalescen durante la primera etapa del tratamiento, dentro de una matriz formada de pequeños granos de ferrita, menores de 10 μm , y cementita globular. Además, es inevitable la formación de cavidades y discontinuidades en fronteras de fase borocarburo-ferrita, así como microgrietas que seccionan total o parcialmente los borocarburos (Fig. 3.4) y que aumentan de tamaño con la severidad del tratamiento hasta llegar a originar el fallo del material durante el laminado. En las Figs. 3.4, 3.5 y 3.6 se dan microestructuras representativas de algunos de estos tratamientos.

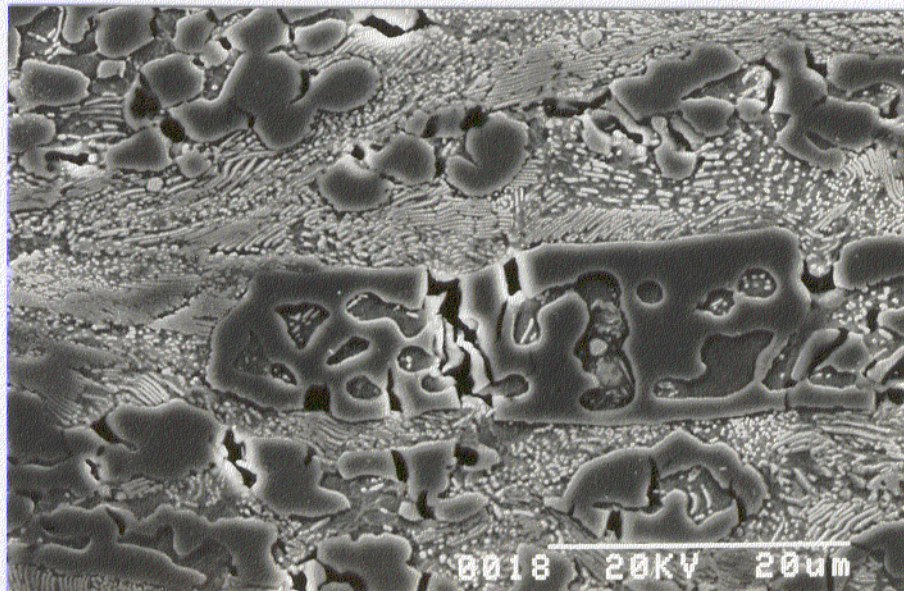
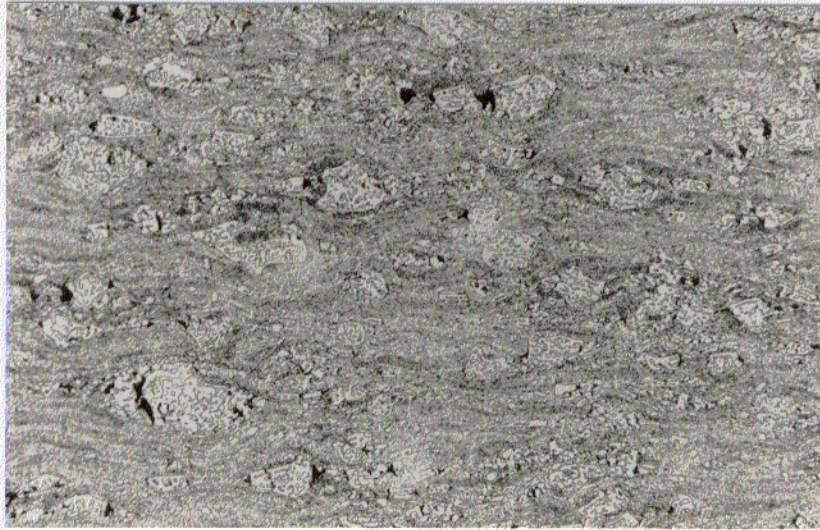


Fig. 3.4: Micrografía de MEB de la aleación colada, forjada a 1050°C ($\epsilon = -1,6$) y laminada isotermamente a 650°C (10%/paso). Reactivo de ataque: nital, seguido de picral.



10 mm \Leftrightarrow 50 μ m

Fig. 3.5: Micrografía óptica de la sección longitudinal de la aleación colada, forjada a 1050°C ($\epsilon = -1,6$), laminada isotermamente a 970°C ($\epsilon = -0,2$) y laminada a 650°C con $\epsilon = -1,3$ (2%/paso). Reactivo de ataque: nital.

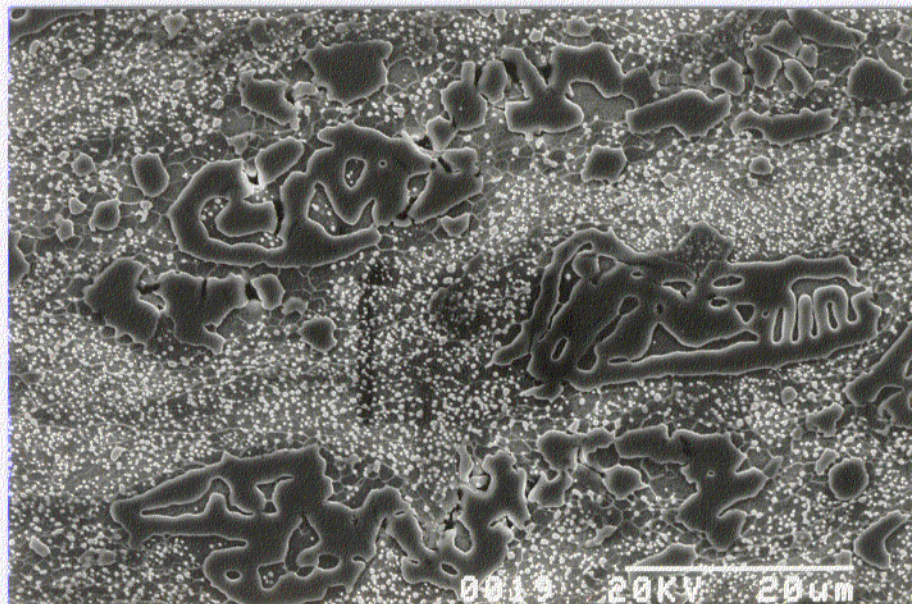


Fig. 3.6: Micrografía de MEB de la aleación colada, forjada a 1050°C ($\epsilon = -1,6$), laminada desde 950°C hasta 650°C ($\epsilon = -1,1$) y laminada desde 800°C hasta 650°C ($\epsilon = -0,78$). Reactivo de ataque: nital, seguido de picral.

Para el estudio de las propiedades del material se eligió la vía 1 de las cuatro indicadas anteriormente. Concretamente, el bloque colado se laminó a aproximadamente 1050°C, $\varepsilon = -2,8$ (10%/paso), seguido de una laminación desde 950°C hasta 670°C con $\varepsilon = -1$. Finalmente, se estabilizó la microestructura con un tratamiento de 1h a 730°C.

La microestructura obtenida, que se puede observar en la Fig. 3.7, y en mayor detalle en la Fig. 3.8, consiste de borocarburos, ferrita, y cementita globular. El 26% de los borocarburos tienen un tamaño inferior a 10 μm , el 42% entre 10 y 25 μm , y el 32% superior a 25 μm . El resto del material está integrado por ferrita con un tamaño de grano, L (medido como longitud media interceptada), de 1,9 μm y forma equiaxial, y pequeñísimas partículas de cementita globular de 0,5 μm de diámetro medio localizadas fundamentalmente en fronteras de grano de la ferrita. En zonas que rodean los borocarburos grandes, se produce un empobrecimiento en partículas de cementita, y frecuentemente la ausencia total de ellas. En estas zonas $L = 2,5 \mu\text{m}$. La temperatura del comienzo de la reacción eutectoide (A_1) se ha fijado, a partir de medidas de dilatometría, en 746°C concluyendo a los 762°C. La temperatura de solidus es 1140°C.

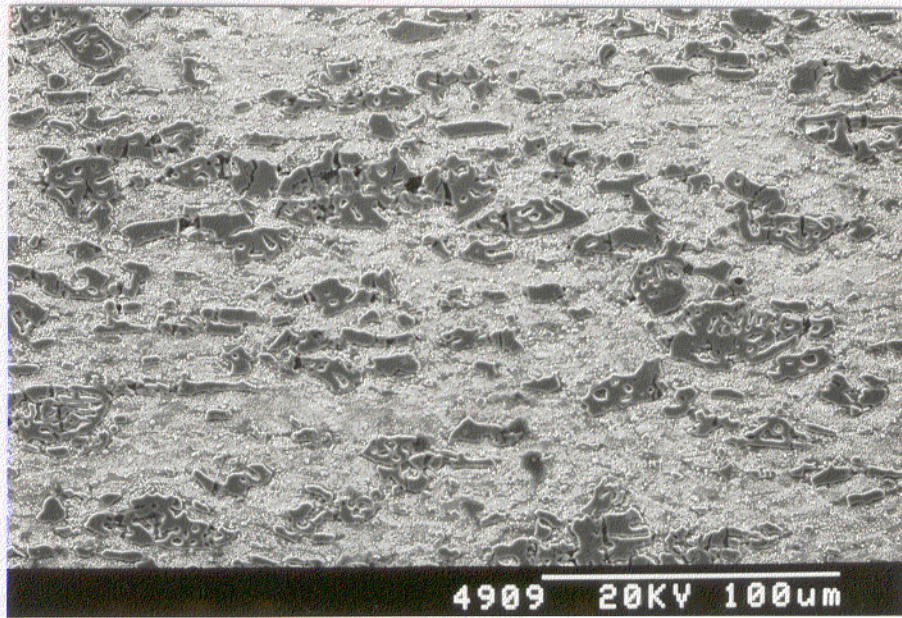


Fig. 3.7: Micrografía de MEB de la sección longitudinal de la aleación colada, laminada a 1050°C con $\epsilon = -2,8$, seguido de una laminación desde 950°C hasta 670°C con $\epsilon = -1$. Reactivo de ataque: nital seguido de picral.

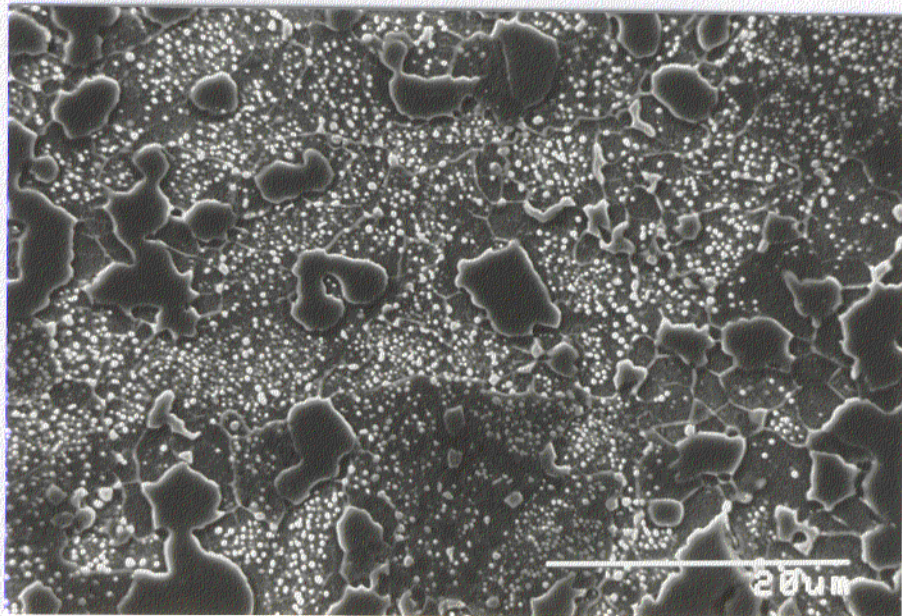


Fig. 3.8: Detalle de la Fig. 3.7.

3.1.1.2 Polvo de partida y tratamientos térmicos

a) Polvo de partida

Las partículas de la aleación rápidamente solidificada por atomización con argón (polvo de partida) presentan la típica morfología esférica de atomización por gas, como se observa en la Fig. 3.9. Igualmente típico y, por otra parte inevitable, es la presencia de pequeñas partículas adosadas a partículas grandes, denominadas satélites, y de partículas de morfología irregular. Las colisiones múltiples en vuelo durante el proceso de atomización entre partículas y gotas alteran el proceso de esferoidización originando partículas de forma irregular. En las secciones pulidas y atacadas de las partículas, se han encontrado, ocasionalmente, películas envolventes producidas por choques partícula-gota, así como la presencia de porosidad y microrechupes en partículas de mayor tamaño ($d_p \geq 90 \mu\text{m}$), cuya cantidad relativa aumenta con el mismo. La velocidad de enfriamiento, determinada indirectamente por medida de la distancia entre brazos secundarios de dendritas, varía entre 10^5 y 10^6 K/s, en función del tamaño de partícula [67].

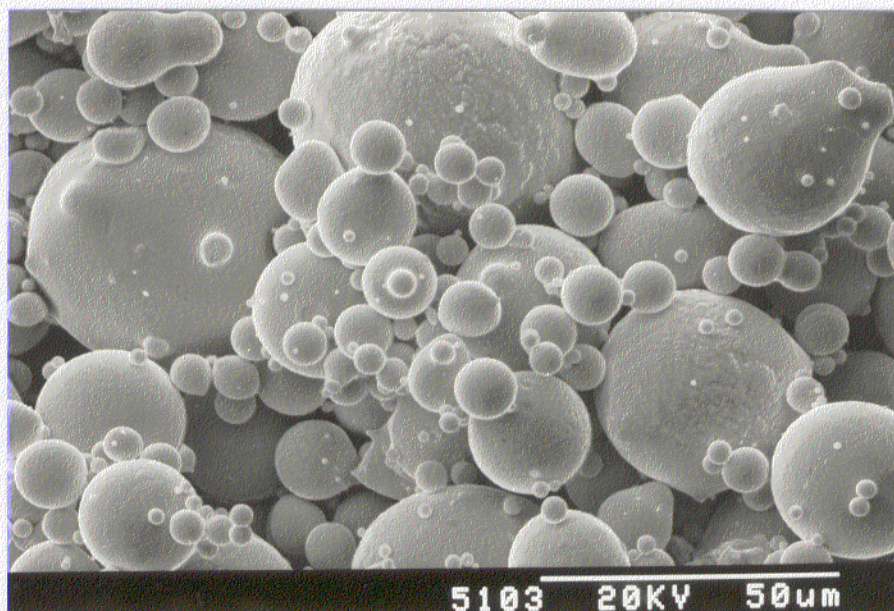


Fig. 3.9: Micrografía de MEB de partículas de polvo de la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr con $d_p \leq 56 \mu\text{m}$ atomizada con argón.

La aleación, una vez atomizada, fue tamizada y dividida en dos fracciones correspondientes a diámetros de partícula superiores e inferiores a $56\ \mu\text{m}$. La distribución de clases de tamaños para la fracción inferior a $56\ \mu\text{m}$, representada junto con el porcentaje acumulado en la Fig. 3.10, muestra que aproximadamente el 90% de las partículas de esta fracción poseen un diámetro inferior a $32\ \mu\text{m}$, de las que cerca del 50% tienen un diámetro que oscila entre 20 y $32\ \mu\text{m}$.

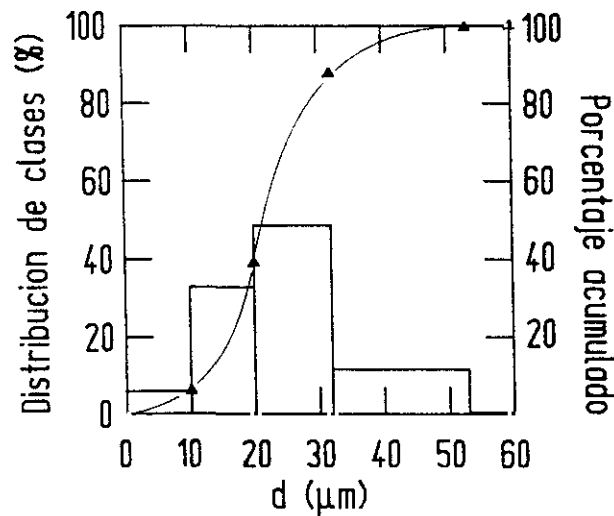


Fig. 3.10: Distribución de clases y porcentaje acumulado en función del tamaño de partícula de la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr atomizada con argón.

La estructura de solidificación del polvo es dendrítica. Se han encontrado, no obstante, estructuras equiaxiales fundamentalmente en partículas comprendidas entre $56\ \mu\text{m}$ y $90\ \mu\text{m}$. En las Figs. 3.11 y 3.12 se muestran micrografías típicas que se obtienen para el caso de partículas de $d_p < 56\ \mu\text{m}$ y $90\ \mu\text{m} < d_p < 56\ \mu\text{m}$, respectivamente.

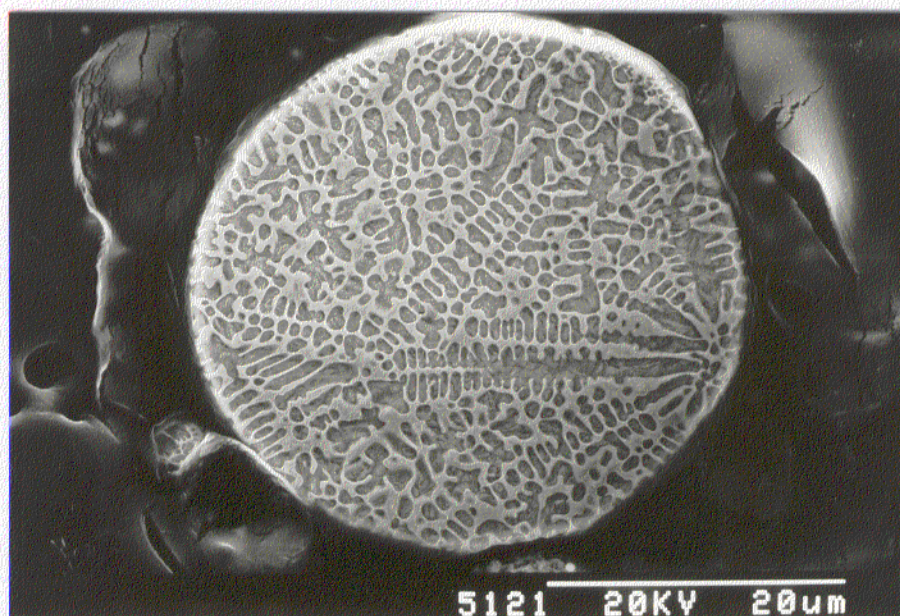
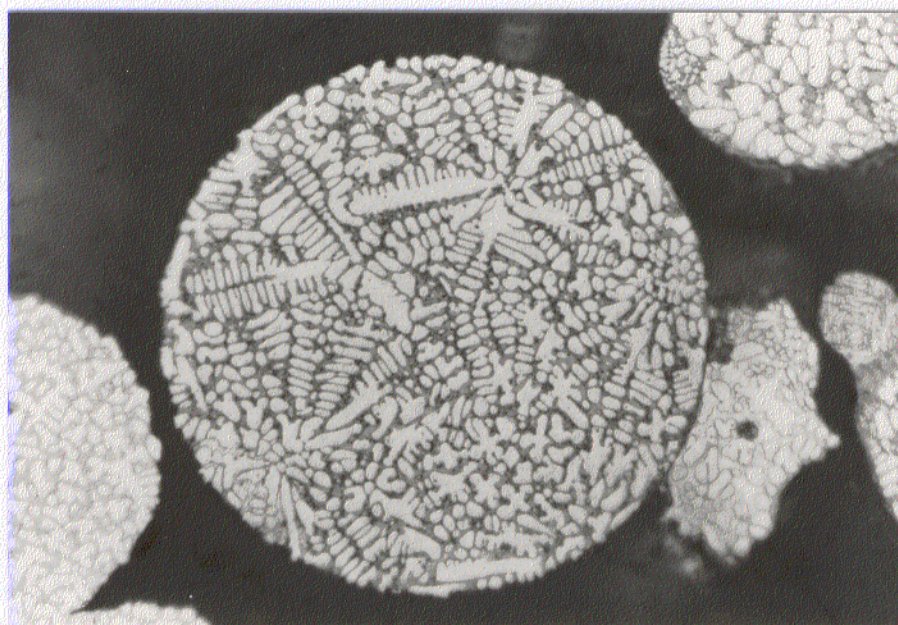


Fig. 3.11: Micrografía de MEB de una partícula de polvo de partida con $d_p \leq 56 \mu\text{m}$. Reactivo de ataque: nital.



10 mm \Leftrightarrow 10 μm

Fig. 3.12: Micrografía óptica de partículas de polvo de partida con $90 \mu\text{m} \leq d_p \leq 56 \mu\text{m}$. Reactivo de ataque: HF-Etanol- H_2O_2 .

Los espacios interdendríticos están ocupados por una estructura típica de solidificación eutéctica, como se muestra en la Fig. 3.13. Esta microestructura se ha encontrado en todas las fracciones de polvo examinadas, incluyendo partículas de diámetro extremadamente pequeño ($d_p \approx 10 \mu\text{m}$). La microestructura en el interior de las dendritas varía significativamente con el diámetro de partícula, como se observa en la Fig. 3.14a, b y c.

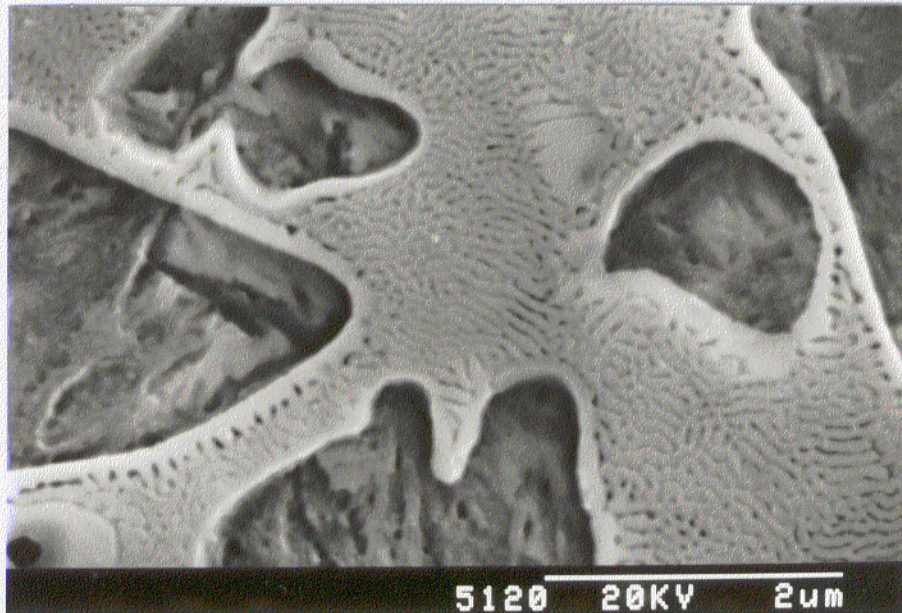
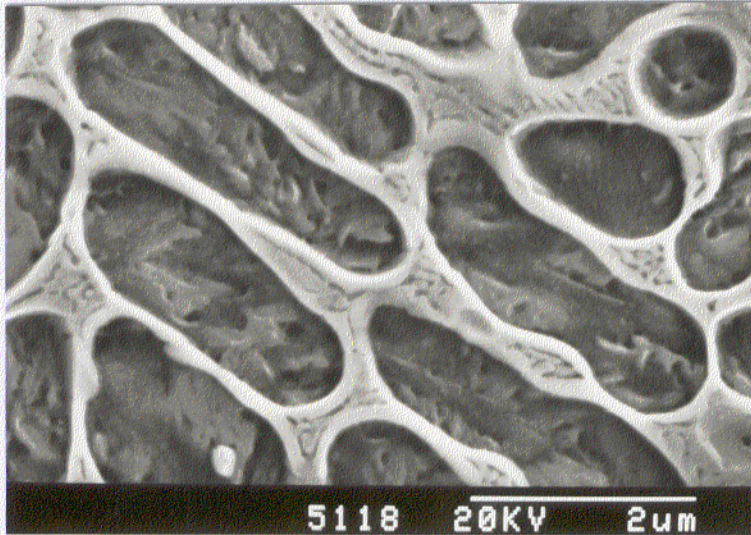


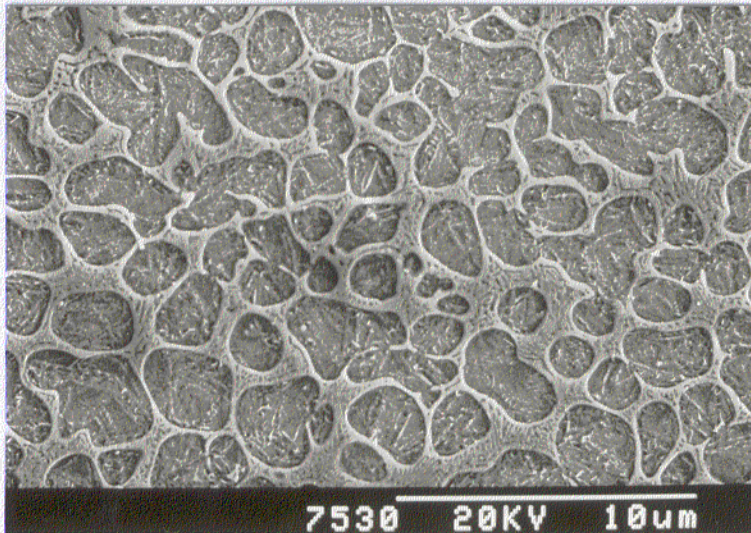
Fig. 3.13: Micrografía de MEB de espacios interdendríticos. Detalle de la Fig. 3.11.

Las fases presentes, identificadas mediante difracción de rayos X, son martensita/ferrita, M_3C , austenita retenida y $M_{23}X_6$. Los picos de difracción están ensanchados en su base, produciendo solapamientos que distorsionan y dificultan su identificación. Los difractogramas de las diferentes fracciones de polvo presentan un perfil semejante, si bien los picos se estrechan con el aumento del diámetro de partícula de polvo. No se han observado variaciones importantes en el valor del ángulo 2θ de los picos para las diferentes fracciones de polvo analizadas.



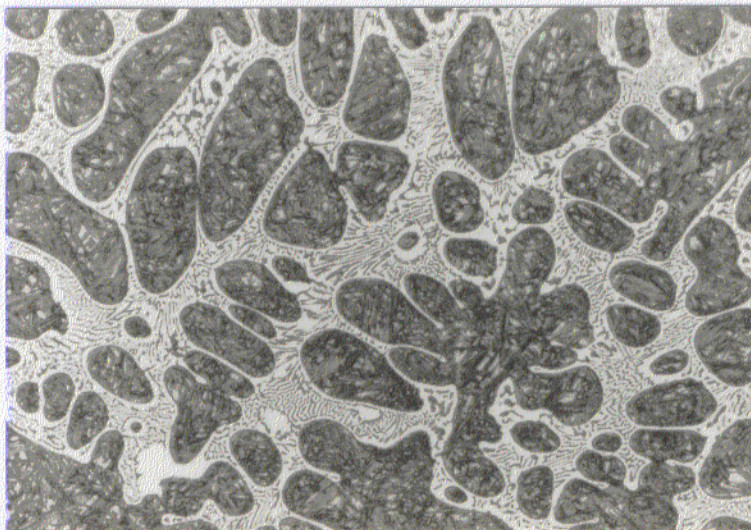
a)

$$d_p < 56 \mu\text{m}$$



b)

$$90 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$$



c)

$$d_p > 250 \mu\text{m}$$
$$10 \text{ mm} \Leftrightarrow 1,33 \mu\text{m}$$

Fig. 3.14: Micrografías de MEB (a y b) y micrografía óptica (c) de partículas de diversos tamaños. Reactivo de ataque: nital.

La temperatura de transformación de las reacciones se determinó mediante ATD y CD. El termograma de calentamiento, que es semejante para las diferentes fracciones de polvo, presenta dos picos exotérmicos a 145 y 277°C, y tres endotérmicos, a 740, 1065 y 1132°C (velocidad de calentamiento: 10 K/min). En el termograma de enfriamiento no se reproducen los dos picos exotérmicos, lo cual demuestra el carácter irreversible de las reacciones. La energía de activación de las mismas es de 66 kJ/mol y 130 kJ/mol, respectivamente. Como se verá en la discusión de resultados, estas reacciones corresponden a las dos primeras etapas del revenido típicas, por otra parte, de aceros austenizados y templados. En la Fig. 3.15 se han representado los diagramas de Kissinger para ambas reacciones, en donde ϕ es la velocidad de calentamiento en K/min y T_p la temperatura absoluta del pico.

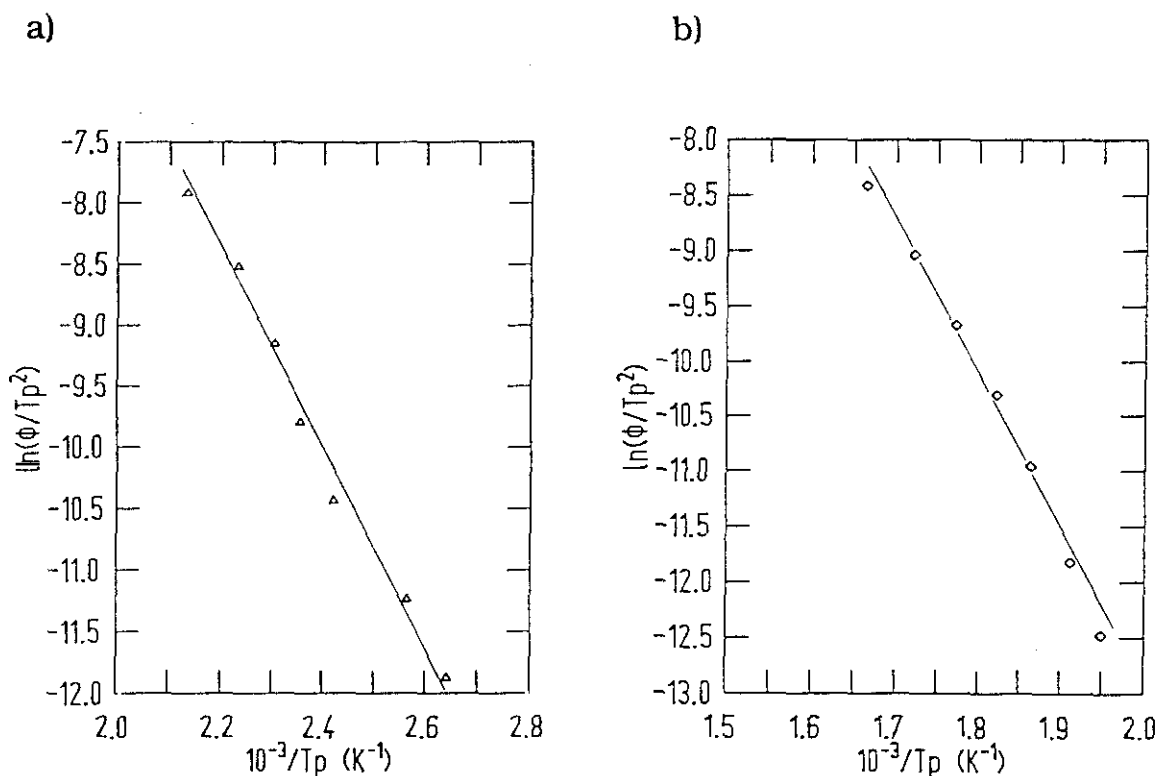


Fig. 3.15: Diagrama de Kissinger para: a) la primera etapa del revenido ($Q = 66$ kJ/mol), y b) segunda etapa del revenido ($Q = 130$ kJ/mol).

b) Polvo tratado térmicamente

Se trató térmicamente polvo de partida de tamaño $56 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ a temperaturas comprendidas entre 200 y 900°C durante 1 h a intervalos de 100°C. El polvo mantiene su estructura dendrítica hasta 800°C. Se observa una creciente precipitación en el interior de las dendritas con la temperatura de tratamiento, que evoluciona a temperaturas por encima de la temperatura de transformación eutectoide para constituir perlita laminar. Los espacios interdendríticos, por su parte, permanecen inalterados hasta 600°C, temperatura a partir de la cual comienza a alterarse levemente la estructura eutéctica de solidificación, desapareciendo por completo a 900°C, como se observa por comparación de las Figs. 3.14b y 3.16. Estas figuras representan las microestructuras del polvo de partida y del tratado a 900°C/1h respectivamente.

Las fases identificadas por rayos X, tanto en el polvo de partida como después de diferentes revenidos, se han resumido en la Tabla 3.1.

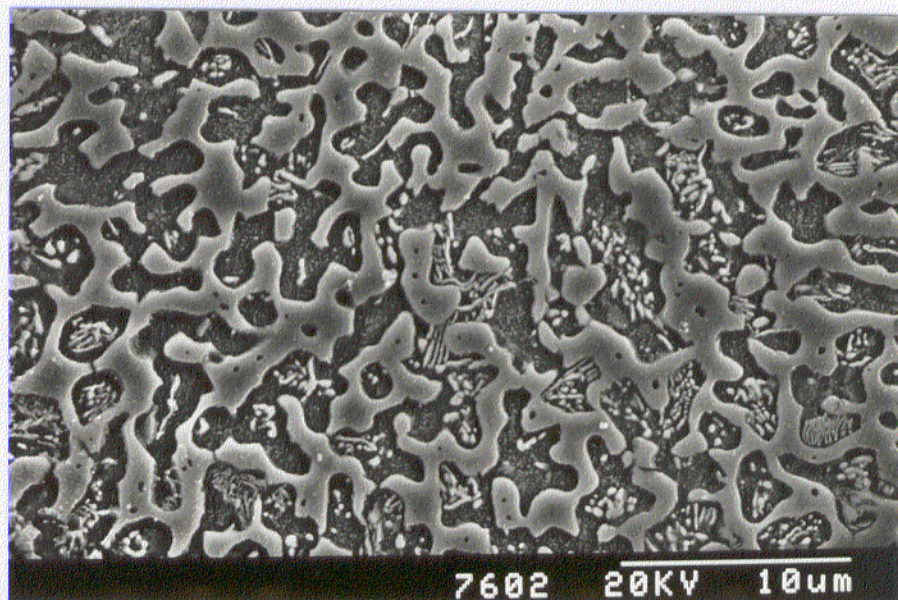


Fig. 3.16: Micrografía de MEB de la microestructura típica de la fracción de polvo $56 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ tratado a 900°C/1 h. Reactivo de ataque: V2A.

Tabla 3.1: Resumen de las fases identificadas en el polvo de partida y después de un tratamiento de revenido.

Fases --> Estado	Ferrita	Marten- sita	M_3C^*	Austenita Retenida	M_3X^*	$M_{23}X_6^*$
Polvo atomiz.	X	X	X	X	X	X
Polvo revenido:						
300°C/1 h	X		X	X	X	X
400°C/1 h	X		X		X	X
600°C/1 h	X		X		X	X
* M_3C : (Fe,Cr) ₃ C M_3X : (Fe,Cr) ₃ (C,B) $M_{23}X_6$: (Fe,Cr) ₂₃ (C,B) ₆						

3.1.1.3 Material compactado

a) Material compactado por CIC

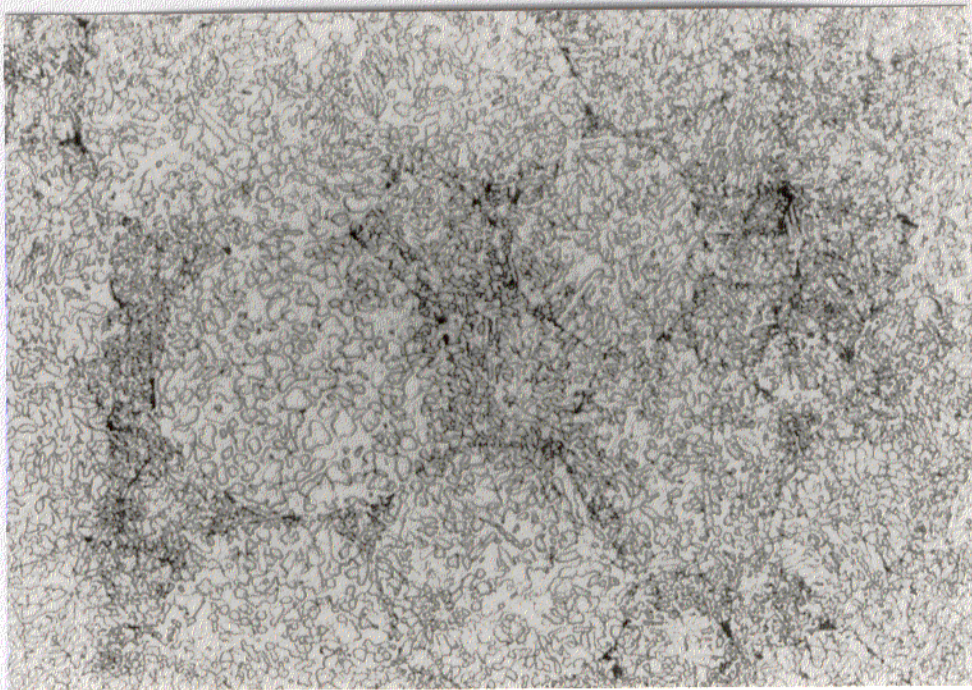
El examen metalográfico de probetas pulidas y sin atacar del material compactado por CIC pone de manifiesto la presencia de pequeños poros en puntos de confluencia triple de partículas de polvo. El ataque con nital no sólo revela la microestructura del material sino que además delimita los contornos periféricos de las antiguas partículas de polvo. La compactación prácticamente no destruye la microestructura dendrítica de solidificación de las partículas de polvo de procedencia.

La compactación de polvo de tamaño $d_p \leq 56 \mu m$ a 700°C, confiere a la aleación una microestructura consistente de pequeños granos de ferrita y de una fase dura formada por borocarburos, del tipo $M_{23}C_6$, según se observa en la Fig. 3.17. Después de un tratamiento estabilizador de la microestructura de 730°C/1 h, se ha

medido una fracción de volumen de ferrita del 51,1%, con un tamaño de grano $L = 1 \mu\text{m}$. En la Fig. 3.18 se ha representado la distribución de clases y el porcentaje acumulado en función del tamaño de grano. La separación media entre partículas de fase dura es de $1,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$. La temperatura de la transformación ferrita-austenita, medida por dilatometría, es de 738°C . Otras reacciones en estado sólido, identificadas por ATD, se presentan para temperaturas medias de aproximadamente 860 y 1060°C . La temperatura de solidus es de 1130°C .

Las microestructuras de los materiales compactados por CIC a 700 y 900°C procedente de polvo de tamaño comprendido entre 56 y $90 \mu\text{m}$ son semejantes a las comentadas anteriormente, desde el punto de vista de la naturaleza de las fases presentes. En el caso de la compactación a 700°C , la microestructura consiste de borocarburos (de 2 a $5 \mu\text{m}$ de tamaño) y granos de ferrita de pequeño tamaño decorados por cementita globular. En el caso de la compactación a 900°C , la microestructura es más gruesa que en el caso anterior, consistiendo de borocarburos y granos de ferrita de aproximadamente el mismo tamaño ($L \approx 5 \mu\text{m}$), decorados por perlita laminar.

En material procedente de polvo de tamaño $56 \mu\text{m} \leq d_p \leq 90 \mu\text{m}$ compactado a 700 y 900°C , se realizó un tratamiento térmico con objeto de eliminar las partículas de cementita y dejar una microestructura formada por borocarburos y ferrita atractiva para un comportamiento superplástico. El tratamiento fue de $765^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ /aire, seguido de otro a $730^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ /aire, para estabilizar la microestructura. Los objetivos previstos se cumplen en el caso de la compactación a 700°C , aún y cuando la microestructura crece ligeramente. Sin embargo, lo más que se consigue en el material compactado a 900°C con este tratamiento es globulizar la cementita.



10 mm \Leftrightarrow 10 μ m

Fig. 3.17: Micrografía óptica de la microestructura de la aleación Fe-0,8%B-1,3C-1,6%Cr compactada por CIC a 700°C. Reactivo de ataque: nital.

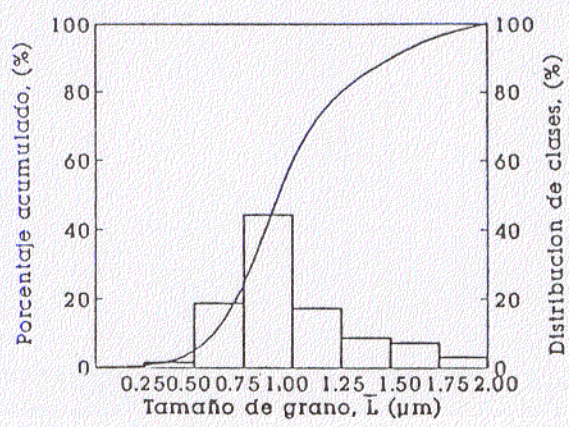
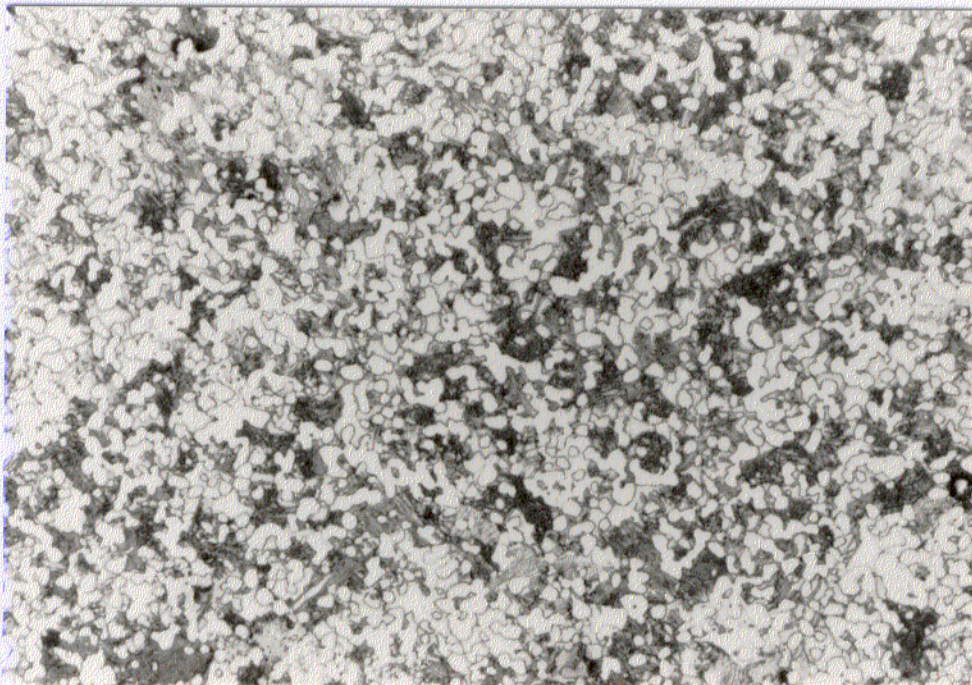


Fig. 3.18: Porcentaje acumulado y distribución de clases en función del tamaño de grano de la ferrita en material compactado por CIC a 700°C procedente de polvo de tamaño $d_p \leq 56 \mu$ m.

b) Material compactado por extrusión

El examen metalográfico del material compactado por extrusión revela la ausencia total de porosidad. Como se observa en la Fig. 3.19, las antiguas partículas de polvo han sido totalmente destruidas. La microestructura es homogénea y fina, estando constituida por pequeños granos de perlita laminar y de borocarburos. Los borocarburos están uniformemente distribuidos en la matriz y poseen morfología esférica, aunque irregular, no observándose deformación de los mismos en la dirección de extrusión. El tamaño medio de borocarburo es de $1,8 \mu\text{m}$, como se observa en la Fig. 3.20, ocupando una fracción de volumen del $44,8\% \pm 7,2\%$.

En este material se llevó a cabo un tratamiento térmico, con objeto de eliminar la perlita laminar y conseguir una microestructura semejante a la obtenida por CIC. Para ello, se realizó durante 10 h un tratamiento térmico cíclico en torno a 745°C con una variación de temperatura de $\pm 10^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 2 K/min .



10 mm \Leftrightarrow 10 μm

Fig. 3.19: Micrografía óptica de la microestructura de la aleación compactada por extrusión. Reactivo de ataque: nital.

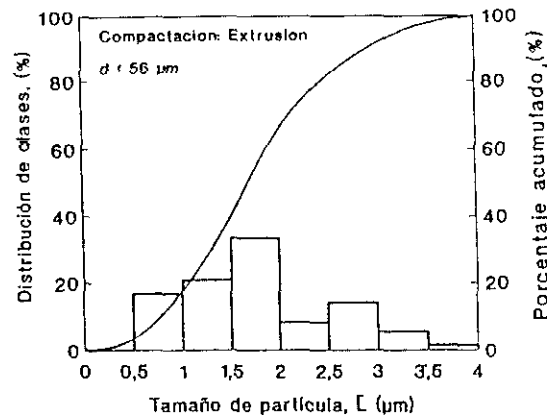


Fig. 3.20: Porcentaje acumulado y distribución de clases en función del tamaño de partícula de borocarburos de la aleación compactada por extrusión, procedente de polvo de tamaño $d_p \leq 56 \mu\text{m}$.

Después de este tratamiento, la totalidad de la perlita laminar desaparece, quedando islas con perlita globular. El mismo tratamiento durante 4,5 h conduce a la esferoidización parcial de la cementita. La microestructura de la aleación después de este último tratamiento consiste en ferrita, cementita M_3C , y borocarburo $M_{23}X_6$. El tamaño de grano ferrítico está comprendido entre 2 y 3 μm . El tamaño medio de los borocarburos es de 6 μm , en tanto que la longitud media entre ellos varía entre 2,5 y 5 μm . Los resultados de ATD y dilatometría son análogos a los del material compactado por CIC.

3.1.1.4 Tratamientos térmicos de austenización y revenido

Los tratamientos térmicos de austenización y revenido del acero Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr se llevaron a cabo en material compactado por extrusión y CIC (en ambos casos $d_p < 56 \mu\text{m}$).

Básicamente, los tratamientos consistieron en una austenización seguida de temple en agua (el agua contenía siempre 20% NaCl). El tratamiento se completó con un revenido en diferentes condiciones. En la Tabla 3.2 se han resumido las condiciones de austenización ensayadas.

Tabla 3.2: Condiciones de austenización.

Temperatura [°C]	800	800	850	850	900	1095	1095	1095
Tiempo [min]	60	120	30	60	60	10	20	80

La austenización a 800°C/60 min/agua no aporta variaciones importantes en la morfología de la microestructura de la aleación compactada por CIC. La austenización a esta temperatura durante 2 h destruye tan sólo una pequeña porción de las dendritas de origen. En ambos casos, las fases detectadas por difracción de rayos X son martensita/ferrita y el borocarburo $M_{23}X_6$. Estas observaciones son igualmente válidas para el caso de la austenización a 850°C. Los contornos de las antiguas partículas de polvo son perfectamente identificables después de estos tratamientos.

La austenización a 900°C/60 min/agua destruye gran parte de la estructura dendrítica. Por difracción de rayos X se ha identificado martensita/ferrita, $M_{23}C_6$, austenita retenida y M_3X (los picos de estas dos últimas fases son muy débiles en intensidad).

En la Tabla 3.3 se han resumido las fases encontradas por difracción de rayos X después de la austenización y previamente a ella. Además, en la Tabla 3.4 se da el valor 2θ (radiación $K\alpha$ del Co) para la difracción producida por el plano (101) de la martensita en función de las condiciones de austenización.

Tabla 3.3: Relación de fases identificadas por difracción de rayos X después de la austenización y previamente a la misma.

Fases —> Estado	Ferrita	Marten- sita	M_3C^*	Austenita Retenida	M_3X^*	$M_{23}X_6^*$
Material compactado por:						
CIC	X					X
Extrusión	X		X			X
Material austenizado:						
800°C/60min	X	X				X
820°C/30min	X	X				X
820°C/60min	X	X				X
850°C/30min	X	X				X
850°C/60min	X	X				X
900°C/60min	X	X	X	X		X
1095°C/10min	X	X	X	X	X	
* M_3C : $(Fe,Cr)_3C$ M_3X : $(Fe,Cr)_3(C,B)$ $M_{23}X_6$: $(Fe,Cr)_{23}(C,B)_6$						

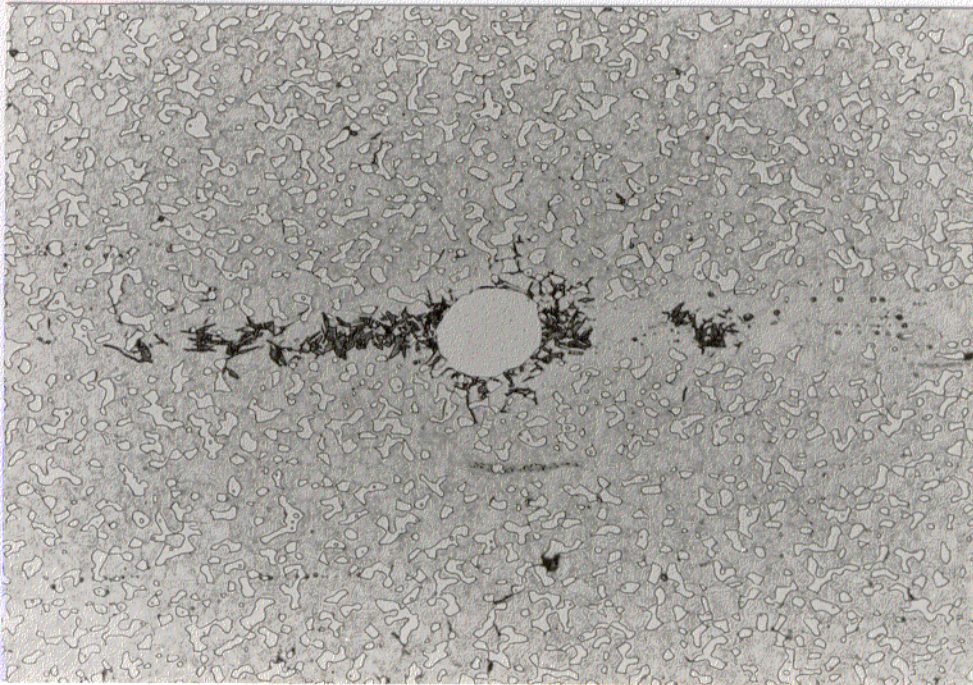
La austenización a 1095°C ofrece resultados diferentes. A esta temperatura la difusión es importante y 10 min son suficientes para destruir totalmente la estructura dendrítica, dando origen a partículas de borocementita de forma irregular que crecen espectacularmente con el tiempo de austenización, como se verá más adelante. Con este tratamiento desaparecen los contornos de las antiguas partículas de polvo, si bien sigue existiendo porosidad en puntos de triple confluencia, la cual aumenta con el tiempo de tratamiento.

Tabla 3.4: Variación del ángulo 2θ difractado por el plano (101) de la ferrita/martensita en función de las condiciones de austenización.

Condiciones de austenización	Angulo 2θ ($K\alpha_{Co}$) (101)
800°C/60 min/agua	51,88
850°C/60 min/agua	51,98
900°C/60 min/agua	51,98
1095°C/60 min/agua	51,40

En el caso de la aleación compactada por extrusión, que no presenta la misma estructura de partida que la compactada por CIC, cabe destacar el crecimiento de las partículas de borocementita con el tiempo de tratamiento. No obstante, la austenización a 1095°C no es suficientemente severa como para destruir completamente las heterogeneidades procedentes de la extrusión. En la Fig. 3.21 se tiene una partícula extremadamente pequeña de polvo de aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr (confirmado por microanálisis) que no sólo resistió la extrusión sino que además fue capaz de resistir el tratamiento de 10 min a 1095°C.

Se han observado heterogeneidades estructurales con el tiempo de tratamiento. Para un tiempo de tratamiento, t , de 10 min a 1095°C, la microestructura es uniforme y homogénea a lo ancho de la probeta. Para $t = 20$ min se diferencian perfectamente dos zonas por el tamaño de la borocementita: un núcleo, que ocupa la mayor parte de la sección, y una zona exterior periférica, con un tamaño de partícula claramente más pequeño. Para $t = 80$ min crece la capa periférica. Estas observaciones son corroboradas por medidas de dureza, como se verá en el capítulo 3.1.5.4.



10 mm \Leftrightarrow 10 μm

Fig. 3.21: Micrografía óptica de un compacto obtenido por extrusión mostrando un defecto microestructural procedente de la extrusión resistente al tratamiento térmico de austenización: 1095°C/10 min/agua. Reactivo de ataque: nital.

La variación de la microestructura con el tiempo de tratamiento a 1095°C, se ha seguido mediante cuantificación de parámetros microestructurales: fracción de volumen (Vv), área de la superficie por unidad de volumen (Sv), y tamaño de fase dura (dado como la longitud media de partícula interceptada) en material compactado por CIC. Las medidas se realizaron en zonas centrales de las probetas, donde la estructura es homogénea. Los resultados se han resumido en la Fig. 3.22. Como se observa en la misma, el área de la superficie por unidad de volumen de las partículas de borocementita disminuye fuertemente, en tanto que la fracción de volumen de las mismas permanece constante con el tiempo de tratamiento.

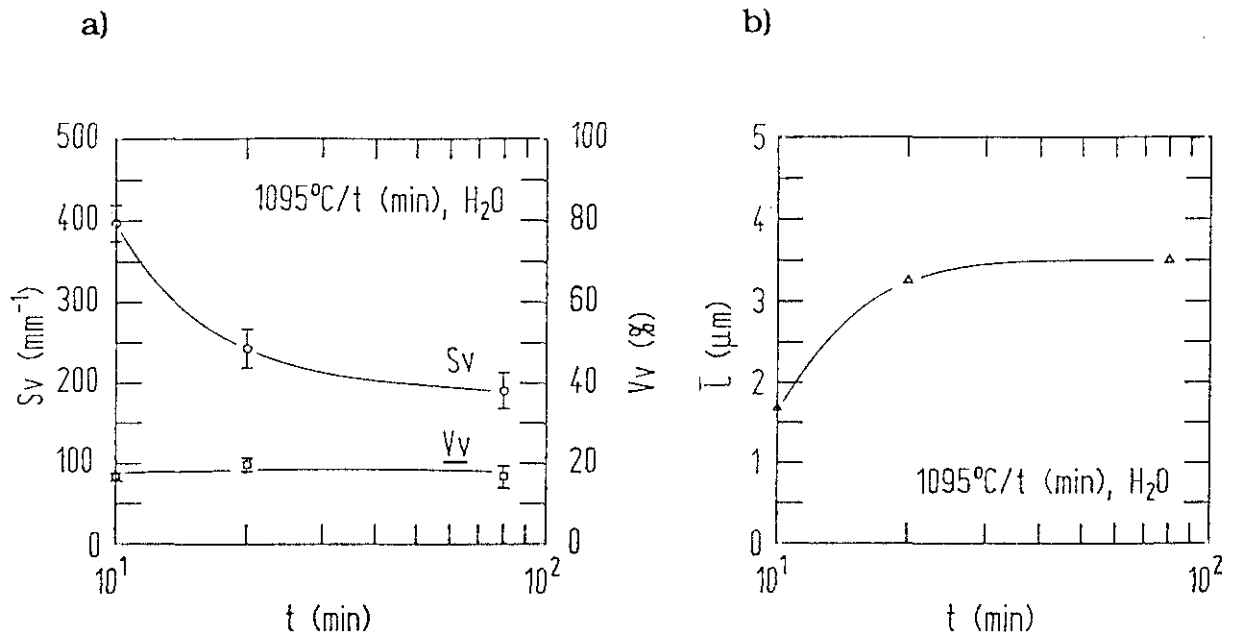
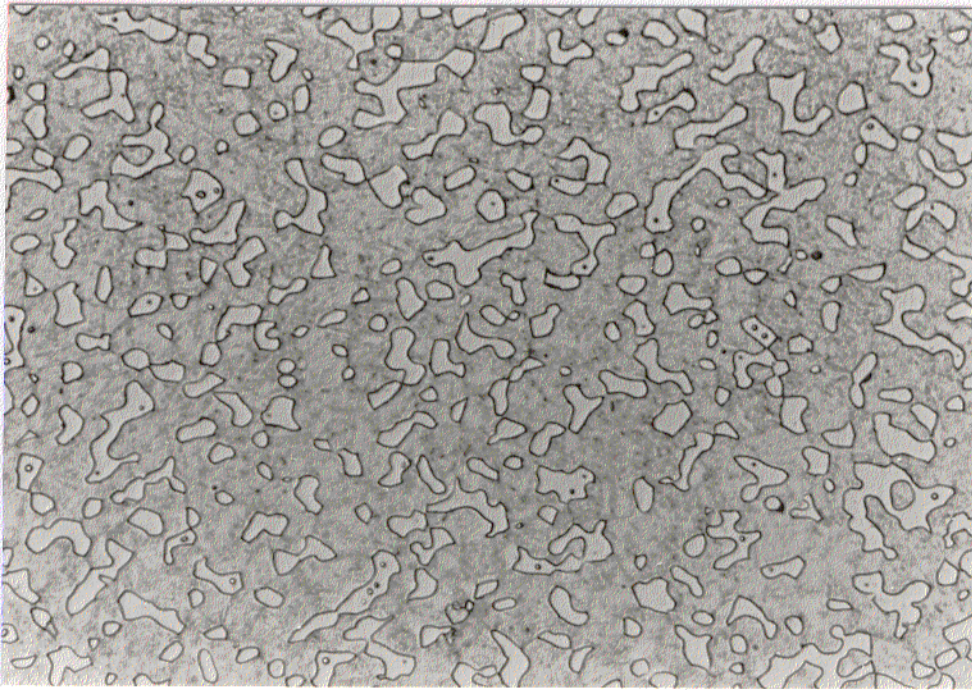


Fig. 3.22: Variación de parámetros microestructurales con el tiempo de tratamiento a 1095°C : a) Variación de la fracción de volumen (V_v) y del área de la superficie por unidad de volumen (S_v), b) Variación del tamaño de las partículas de borocementita.

La microestructura típica del material compactado por extrusión y austenizado durante 10 min a 1095°C , se muestra en la Fig. 3.23, en donde la matriz es martensítica y las partículas, que resisten el ataque, borocementita (M_3X). El tamaño de estas últimas es de $1,7 \mu\text{m}$, ocupando una fracción de volumen del 18%. En algunas zonas de la probeta se ha identificado metalográficamente, junto con martensita, acículas de bainita, como se observa en la Fig. 3.24.

Como ya se indicó anteriormente, las fases presentes detectadas por difracción de rayos X (Tabla 3.3) son borocementita (M_3X), ferrita/martensita, austenita retenida y cementita (M_3C). Los picos de esta última son de muy poca intensidad. No obstante, la fase es claramente identificable.



10 mm \Leftrightarrow 10 μ m

Fig. 3.23: Micrografía óptica de la microestructura después del tratamiento térmico a 1095°C/10 min/agua. Material compactado por extrusión. Reactivo de ataque: nital.

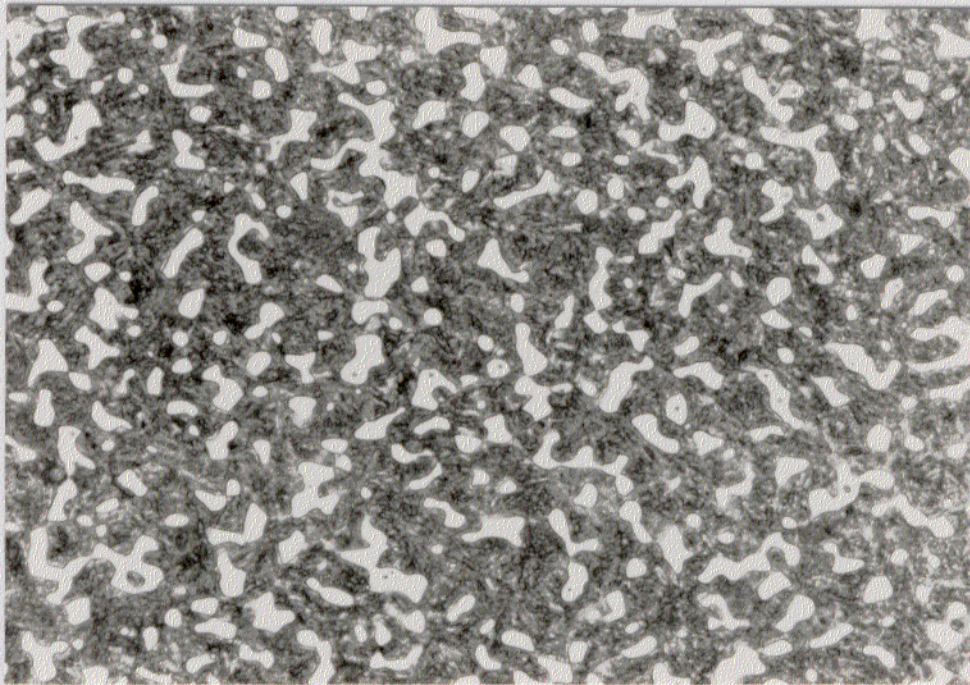


10 mm \Leftrightarrow 10 μ m

Fig. 3.24: Micrografía óptica de la microestructura después del tratamiento térmico a 1095°C/10 min/agua. Material compactado por extrusión. Reactivo de ataque: nital.

La observación de la microestructura por MEB después de un revenido a 150°C/1 h/aire revela la ligera destrucción de la matriz martensítica. No se han detectado partículas de carburos a través de MEB y difracción de rayos X. Para 300°C/1 h el ataque con nital revela rápidamente las zonas que alojaron la martensita inicial, como se muestra en la Fig. 3.25. La observación de la probeta a través de MEB permite la resolución de los precipitados, constatándose la presencia de precipitados de carburos fundamentalmente a lo largo de las direcciones de las placas martensíticas originales. La observación por MEB de la microestructura de la probeta revenida a 500°C/1 h/aire muestra el crecimiento de las partículas de carburos, que siguen siendo pequeñas ($< 0,2 \mu\text{m}$). Las fases identificadas por rayos X después de cada revenido se han resumido en la Tabla 3.5. En la Tabla 3.6 se da la variación del ángulo 2θ ($K\alpha\text{Co}$) difractado por el plano (101) de la martensita y el correspondiente al plano (110) de la ferrita.

La estabilidad térmica se ha seguido, adicionalmente, por dilatometría y CD. El análisis dilatométrico del material austenizado y templado en agua permite seguir la evolución de las reacciones que se producen durante el revenido, así como fijar las temperaturas de comienzo y fin de algunas de ellas, mediante desviaciones de la curva respecto de la línea base. La Fig. 3.26 reproduce la curva dilatométrica del material extruido y austenizado a 1095°C/10 min/agua desde 20 hasta 400°C. La curva se caracteriza por dos puntos de contracción de volumen, ambos muy suaves, aproximadamente a 160 y 310°C. A partir de 400°C la curva es la típica de los aceros. Por debajo de 400°C la forma de la curva dilatométrica recuerda, en cierta manera, las típicas curvas de aceros de contenido medio en carbono, lo que no está muy lejos de la realidad teniendo en cuenta que gran parte del carbono de la aleación se encuentra en forma de carburos, los cuales ocupan una fracción de volumen del 18%. El termograma de ATD, reproducido en la Fig. 3.27, se caracteriza por dos picos exotérmicos a 145 y 277°C. Este termograma es totalmente comparable con el del polvo recién atomizado.



10 mm \Leftrightarrow 10 μ m

Fig. 3.25: Micrografía óptica de la microestructura del material compactado por extrusión, austenizado a 1095°C/10 min/agua y revenido a 300°C/1 h/aire. Reactivo de ataque: nital.

Tabla 3.5: Relación de fases identificadas por difracción de rayos X después de la austenización, y bajo diferentes condiciones de revenido.

Fases —> Estado	Ferrita	Marten- sita	M ₃ C	Austenita Retenida	M ₃ X	M ₂₃ X ₆
Austenización:						
1095°C/10 min	X	X	X	X	X	
Revenido:						
150°C/2 h	X	X	X	X	X	
200°C/2 h	X		X	X	X	
400°C/2 h	X		X		X	
500°C/2 h	X		X		X	
600°C/10 min	X		X		X	X

Tabla 3.6: Variación del ángulo 2θ difractado por el plano (101) de la martensita y (110) de la ferrita en función de las condiciones de revenido. Austenización: 1095°C/10 min/agua. Radiación $K\alpha Co$.

Condiciones de revenido	$2\theta_{(101)}$ Martensita	$2\theta_{(110)}$ Ferrita
100°C/2 h/aire	52,00	
200°C/2 h/aire	52,13	
400°C/2 h/aire		52,30
500°C/2 h/aire		52,30
600°C/2 h/aire		52,32

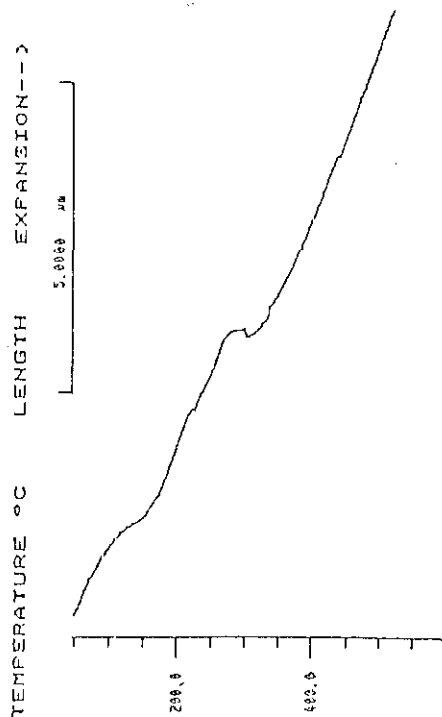


Fig. 3.26: Curva dilatométrica del material austenizado a 1095°C/10 min/agua. Velocidad de calentamiento: 10 K/min.

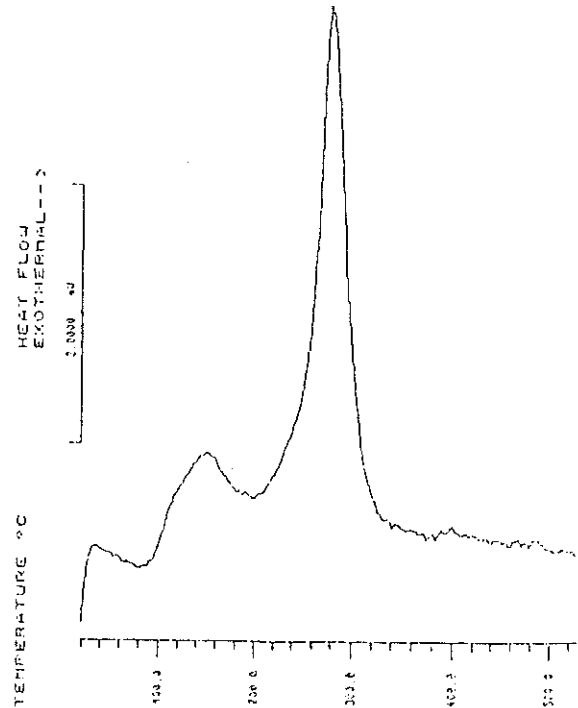


Fig. 3.27: Termograma ATD del material austenizado a 1095°C / 10 min/agua. Velocidad de calentamiento: 10 K/min.

3.1.2 Módulo de elasticidad

El módulo de elasticidad, E , de la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr a temperatura ambiente, medido por ultrasonidos, es de 207 GPa. Por el método de las frecuencias de resonancia se ha obtenido un valor de 212 GPa. La variación del módulo de elasticidad con la temperatura desde 20 hasta 1000°C, determinado por el método de las frecuencias de resonancia, se ha representado en la Fig. 3.28. Este valor disminuye paulatinamente hasta temperaturas por debajo de la A_1 y más rápidamente a temperaturas por encima de esta, como es habitual en aceros. Los valores del módulo de elasticidad hasta 700°C son comparables con los obtenidos por Köster para hierro puro [69] y por Kagawa para la aleación Fe-0,6%C-2%Cr [70], y un 10% superiores a los medidos por estos últimos en aleaciones Fe-2%C-2%Cr.

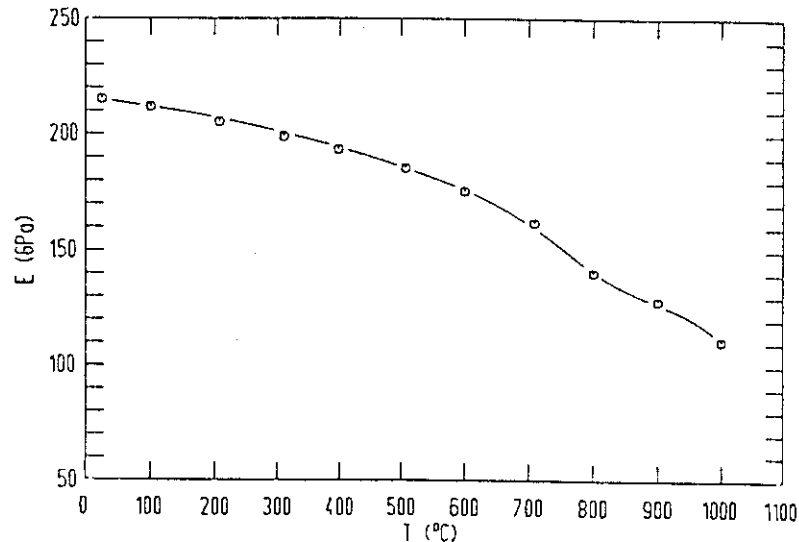


Fig. 3.28: Dependencia del módulo de elasticidad de la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr con la temperatura.

3.1.3 Coeficiente de dilatación lineal

El coeficiente de dilatación lineal, α , medido en un intervalo de temperaturas desde 100 hasta 1000°C se presenta en la Fig. 3.29. El valor de α aumenta linealmente desde 200°C hasta aproximadamente 730°C, temperatura a la que disminuye como consecuencia de la transformación eutectoide.

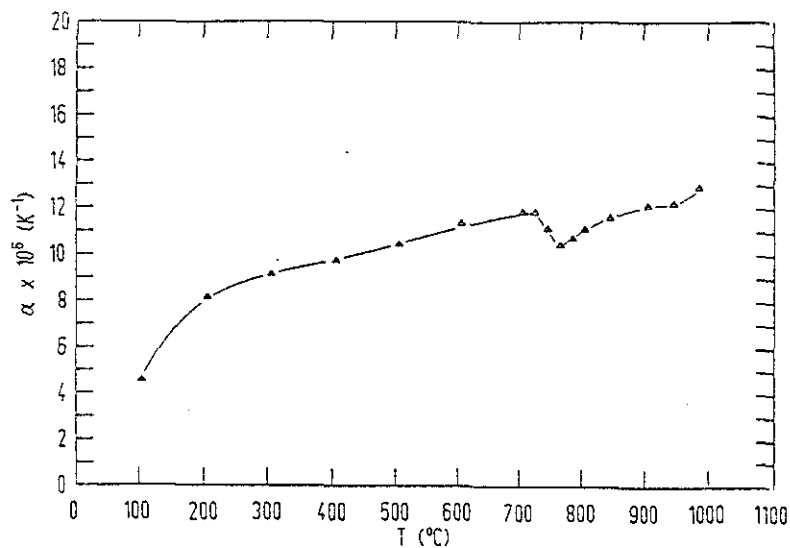


Fig. 3.29: Coeficiente de dilatación lineal de la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr en el intervalo de temperaturas $100^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$.

3.1.4 Densidad

El valor de la densidad se determinó experimentalmente, y a efectos comparativos, sólo en material compactado por extrusión procedente de polvo con $d_p < 56 \mu\text{m}$. Se determinó una densidad de 7760 kg/m^3 . En el caso de los compactos obtenidos por CIC no se determinó la densidad dado que el material no está libre de porosidad. La densidad de este material determinado mediante el cociente "masa/volumen", es de 7700 kg/m^3 .

En el caso de la aleación estudiada, el valor teórico de la densidad, normalmente calculable mediante la regla de las mezclas (sumatorio, extendido a cada elemento, del producto de la concentración de cada uno, expresado en tanto por ciento en volumen, por su densidad) no es aplicable, dado que el carbono se encuentra en forma de carburos y no de grafito. El cálculo de la densidad teórica se ha realizado a partir de la del hierro (7870 kg/m^3), afectada de factores multiplicadores [71]:

$$\text{Densidad}_{\text{teórica}} = \text{Densidad Fe} + \sum_i (f_i \cdot C_i) \quad (3.1)$$

en donde f_i es un factor multiplicador característico de cada elemento y C_i la concentración expresada en tanto por ciento en masa. En la Tabla 3.7 se dan los factores multiplicadores para algunos elementos y las concentraciones límite, C_i , hasta las que pueden utilizarse. La densidad, calculada de acuerdo con este método, es de 7710 kg/m^3 , si bien este valor no corresponde exactamente al teórico, dado que no ha podido considerarse el efecto del boro.

Tabla 3.7: Factores multiplicadores y concentraciones límite, C_i , por cada 1% en masa del elemento considerado [71].

Elemento	f_i	C_i [% masa]
C	- 0,112	1,2
Mn	- 0,016	2
Si	- 0,068	5,5
Cu	+0,031	1,5
Ni	+0,002	7
Co	+0,006	7
Cr	- 0,0083	3
W	+0,048	15
Al	- 0,155	4,5

3.1.5 Dureza

3.1.5.1 Estado de colada, tratamientos térmicos y termomecánicos

Los valores de microdureza Vickers ($HV_{0,2}$) en el interior de las dendritas y en los espacios interdendríticos de la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr en estado de colada es, respectivamente, de 304,4 y 584,4.

Los valores de microdureza del material tratado termomecánicamente es de 264 HV para el caso de la perlita globular. Se han medido también durezas, fuera de esta zona, comprendidas entre 580 y 838 HV.

3.1.5.2 Polvo de aleación y tratamientos térmicos

Las medidas de microdureza Vickers ($HV_{0,1}$) se llevaron a cabo en partículas de polvo de la aleación de tamaños comprendidos entre 56 y 90 μm . En la Fig. 3.30 se dan los resultados tanto para el estado de partida como después de tratamientos durante 1 h a diferentes temperaturas.

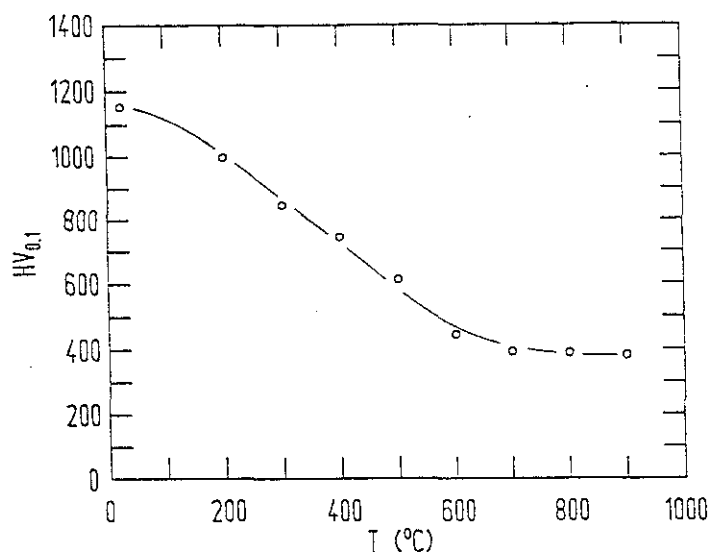


Fig. 3.30: Variación de la microdureza Vickers de las partículas de polvo de tamaño $56 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ con la temperatura y un tiempo de tratamiento de 1 h.

3.1.5.3 Material compactado

Los resultados de microdureza Vickers ($HV_{0,5}$) del material compactado, según el tamaño de polvo utilizado y el método y condiciones de compactación, se han resumido en la Tabla 3.8. En la Tabla 3.9 se han resumido los valores de la microdureza Vickers del material compactado después de diversos tratamientos térmicos.

Tabla 3.8: Microdureza Vickers del material compactado.

Tamaño de partícula	Compactación/ Temperatura	$HV_{0,5}$
$d_p < 56 \mu m$	CIC/700°C	459
$56 \mu m < d_p < 90 \mu m$	CIC/700°C	421
$56 \mu m < d_p < 90 \mu m$	CIC/900°C	359
$d_p < 56 \mu m$	Extrusión	328
$56 \mu m < d_p < 90 \mu m$	Extrusión	313

Tabla 3.9: Microdureza Vickers del material compactado por CIC después de diversos tratamientos térmicos.

Tamaño de partícula	Compactación/T	Tratamiento térmico	HV _{0,3}
$d_p < 56 \mu\text{m}$	Extrusión	745°C ± 10°C/4,5h	279
$d_p < 56 \mu\text{m}$	Extrusión	745°C ± 10°C/10h	224
$d_p < 56 \mu\text{m}$	CIC/700°C	730°C/1h/aire	452
$56 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$	CIC/700°C	730°C/1h/aire	419
$56 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$	CIC/700°C	{765°C/1h/aire} + {730°C/1h/aire}	358
$56 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$	CIC/900°C	{765°C/1h/aire} + {730°C/1h/aire}	349

3.1.5.4 Tratamientos térmicos de austenización y revenido

La variación de la microdureza Vickers (HV_{0,5}) del material compactado por extrusión ($d_p < 56 \mu\text{m}$) para las diferentes condiciones de austenización, se ha representado en la Fig. 3.31. Se observa un notable aumento de la dureza después de la austenización en relación con los valores obtenidos en el material recién extruido. La Fig. 3.32 muestra la variación de la microdureza con el tiempo de austenización para una temperatura constante de 1095°C, tanto en zonas centrales de las probetas (núcleo) como en las exteriores (corona). Cabe destacar el incremento de la diferencia de dureza entre la corona y el núcleo con el tiempo de tratamiento, además de la paulatina pérdida de la dureza del núcleo.

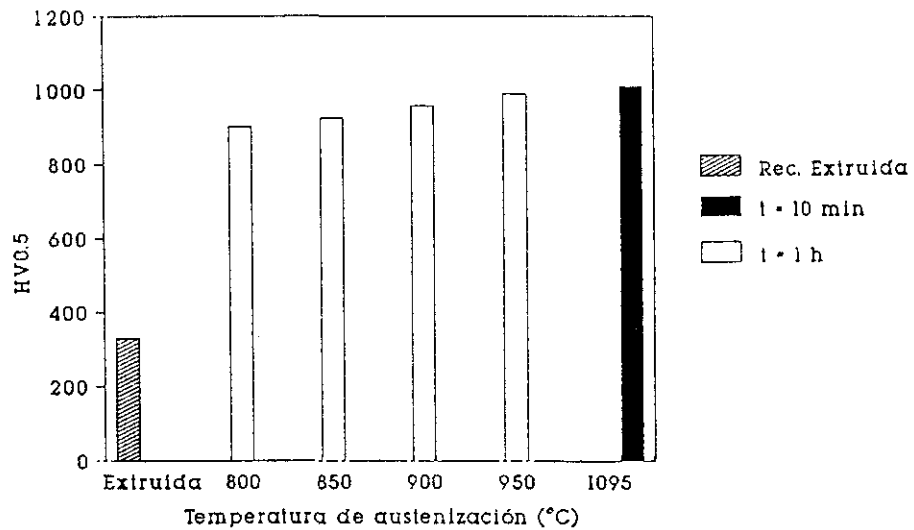


Fig. 3.31: Variación de la microdureza Vickers con las condiciones de austenización. Material compactado por extrusión procedente de polvo de tamaño $d_p < 56 \mu\text{m}$.

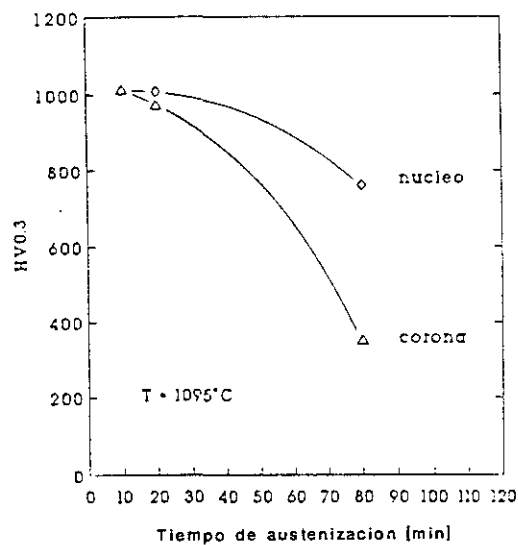


Fig. 3.32: Variación de la microdureza Vickers con el tiempo de austenización para 1095°C. Material compactado por CIC a 700°C, procedente de polvo de tamaño $d_p < 56 \mu\text{m}$.

En las Figs. 3.33 y 3.34 se ha representado la variación de la microdureza Vickers ($HV_{0,1}$) con la temperatura y el tiempo de revenido para el material austenizado a $800^{\circ}\text{C}/1\text{ h}/\text{agua}$ y $1095^{\circ}\text{C}/1\text{ h}/\text{agua}$ respectivamente. La Fig. 3.35 presenta la variación de la microdureza Vickers con la temperatura para tiempos de revenido de 100 min para el tratamiento $1095^{\circ}\text{C}/10\text{ min}/\text{agua}$.

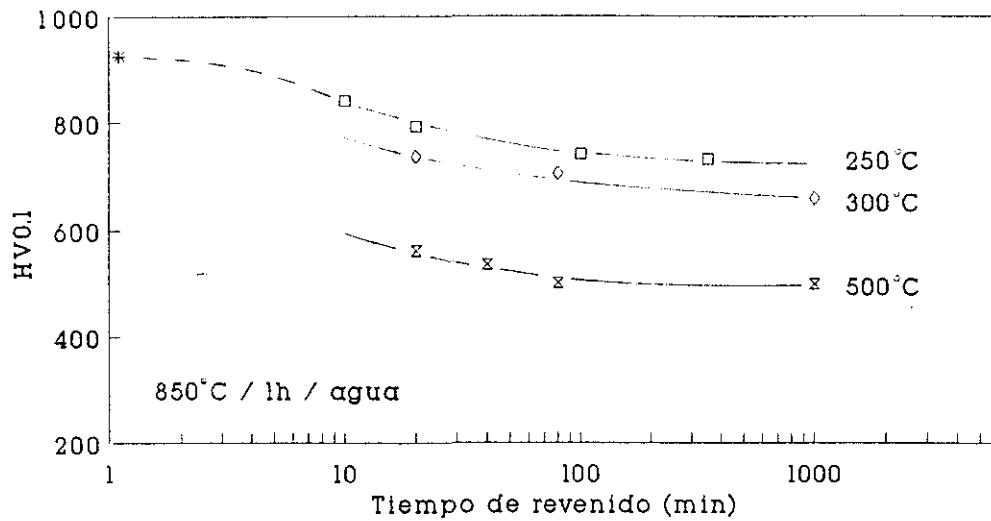


Fig. 3.33: Variación de la microdureza Vickers con la temperatura y el tiempo de revenido, partiendo de material austenizado a $800^{\circ}\text{C}/1\text{ h}/\text{agua}$.

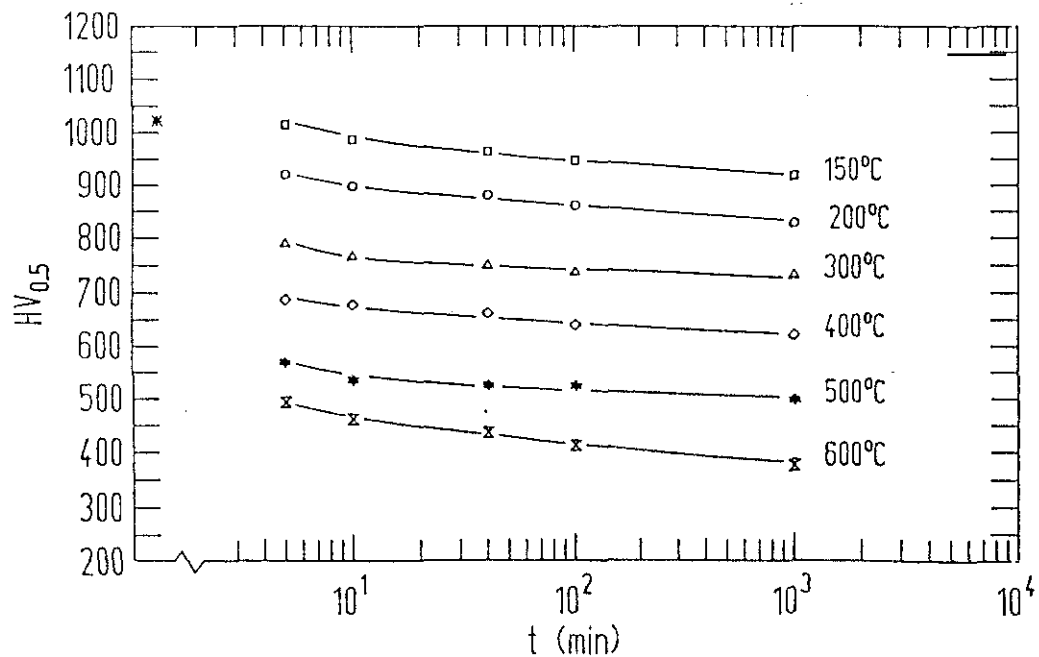


Fig. 3.34: Variación de la microdureza Vickers con la temperatura y el tiempo de revenido, partiendo de material austenizado a 1095°C/10 min/agua.

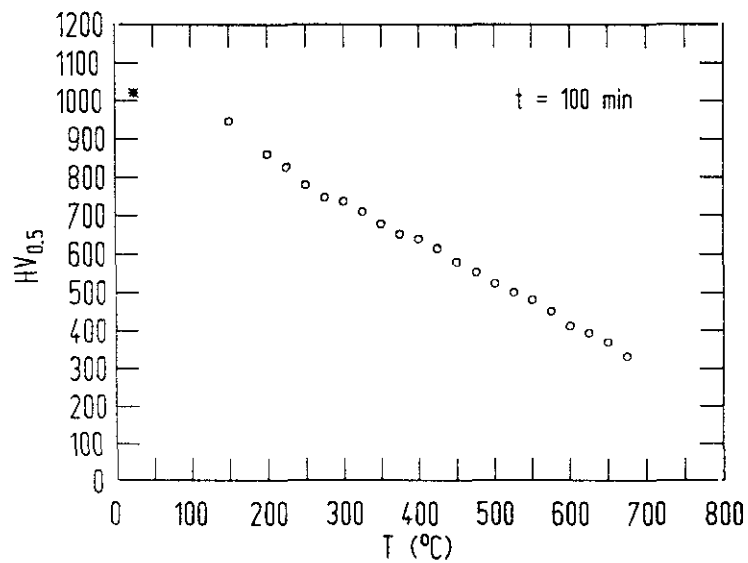


Fig. 3.35: Variación de la microdureza Vickers con la temperatura para tiempos de revenido de 100 min, partiendo de material austenizado a 1095°C/10 min/agua.

3.1.6 Superplasticidad

3.1.6.1 Material tratado termomecánicamente

Para la evaluación del comportamiento superplástico del material elaborado por métodos convencionales y tratado termomecánicamente, se eligieron las siguientes condiciones de tratamiento (ver capítulo 3.1.1.1):

1º: Laminado a $T \approx 1050^{\circ}\text{C}$; $\epsilon_{\text{total}} = -2,8$

2º: Laminado desde 950°C hasta 670°C ; $\epsilon_{\text{total}} = -1$

Finalmente, la microestructura se estabilizó con un tratamiento de $730^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$.

Los resultados de los ensayos de tracción a velocidad de deformación variable realizados a 660 , 690 y 720°C se presentan en la Fig. 3.36. La variación de la tensión real con la velocidad de deformación real, que es semejante para las tres temperaturas, no describe por completo la característica línea "sigmoidal" sino tan sólo una parte de la misma. En la Fig. 3.37 se representa la tensión real corregida por el módulo de elasticidad del material, en función de la velocidad de deformación real.

La variación del valor de m frente a la velocidad de deformación real se ha presentado en la Fig. 3.38 para las tres temperaturas ensayadas. Se obtienen valores de $m \geq 0,3$ (criterio que delimita el comportamiento superplástico), en el intervalo de temperaturas $660^{\circ}\text{C} \leq T \leq 720^{\circ}\text{C}$, a velocidades de deformación extremadamente lentas ($\dot{\epsilon} \leq 2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

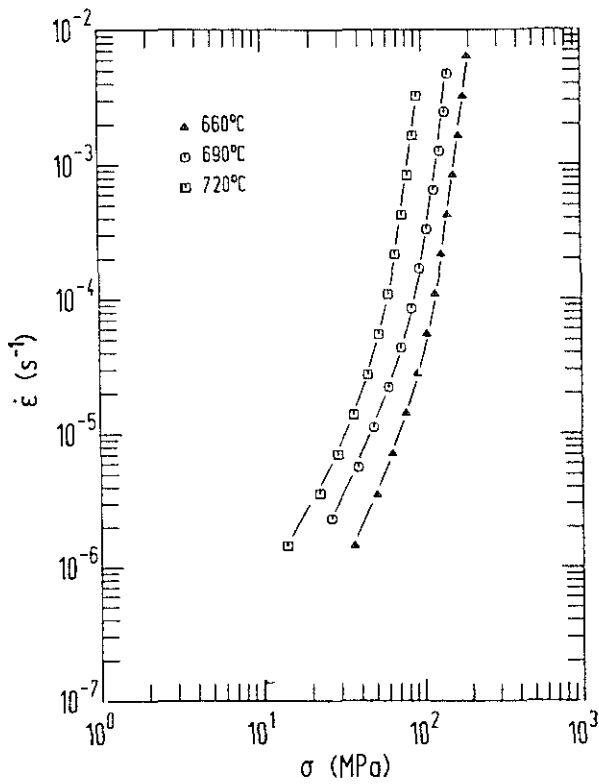


Fig. 3.36: Curvas $\dot{\epsilon}$ - σ de la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr.

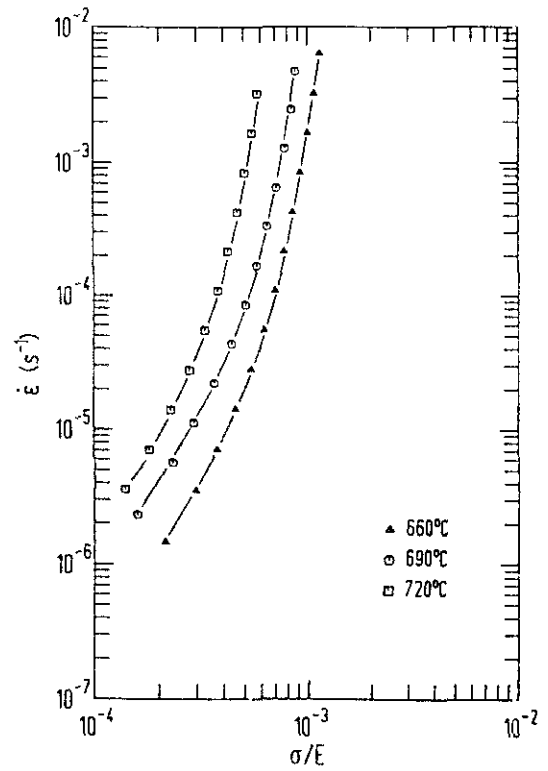


Fig. 3.37: Curvas $\dot{\epsilon}$ - σ/E de la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr.

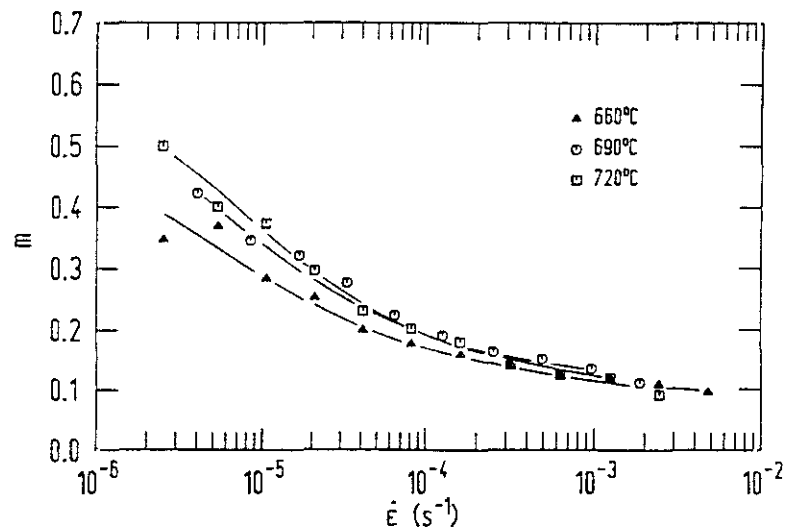


Fig. 3.38: Variación del valor de m con la velocidad de deformación real a diferentes temperaturas.

En la Tabla 3.10 se dan los resultados de los ensayos de tracción realizados a una velocidad de deformación inicial de $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, a 690, 720 y 740°C. Las probetas después de estos ensayos no presentan estricción.

Tabla 3.10: Alargamiento a rotura de ensayos de tracción a una velocidad de deformación inicial de $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

T [°C]	A [%]
690	62
720	97,5
740	97

La observación por MEB de las superficies de fractura de estas probetas, revela la presencia de zonas de deformación plástica, con granos fuertemente deformados, así como de zonas frágiles con un tipo de rotura transcristalina. El examen metalográfico de la sección longitudinal de las probetas de tracción, después del ensayo, revelan presencia de gran número de cavidades, poros, y grietas, localizados fundamentalmente tanto en los borocarburos como en las fronteras de fase borocarburo-ferrita. Los granos de la fase ferrítica aparecen, por otra parte, deformados en la dirección de tracción.

3.1.6.2 Material compactado

- a) Material procedente de polvo de tamaño $56 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ compactado por CIC

Los ensayos con material compactado por CIC (con polvo de tamaño $56 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$) a 700 y 900°C, se realizaron con objeto de tantee el comportamiento del material, tanto en estado de compactación como después de un tratamiento térmico (765°C/1 h + 730°C/1 h, ver capítulo 3.1.1.3) y decidir las condiciones finales de la compactación.

Los resultados de los ensayos de tracción con cambios en la velocidad de deformación realizados a 660, 690 y 720°C del material compactado a 700°C son totalmente comparables con los de la aleación compactada a 700°C con polvo de diámetro inferior a $56 \mu\text{m}$, como se verá posteriormente. La Fig. 3.39 reproduce la velocidad de deformación real frente a la tensión corregida por el módulo de elasticidad de la aleación compactada por CIC a 700 y 900°C para el ensayo realizado a 720°C. A ambas temperaturas de compactación se observan valores de m por encima de 0,3. Por otro lado, en la Tabla 3.11 se han resumido los resultados de los ensayos de tracción a velocidad de deformación constante. A nivel indicativo se dan los valores de m correspondiente a cada $\dot{\epsilon}$ obtenidos a partir de la Fig. 3.39. La Fig. 3.40 reproduce las curvas $\sigma - \dot{\epsilon}$ del material compactado compactado por CIC a 700 y 900°C, así como del material compactado a 700°C sometido a un tratamiento térmico de 765°C/1 h/aire. Los ensayos de tracción se realizaron a 720°C y $\dot{\epsilon} = 5,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

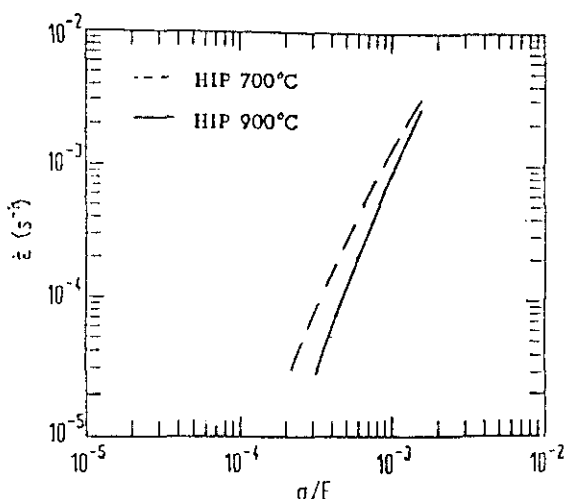


Fig. 3.39: Variación de $\dot{\epsilon}$ con σ/E a 720°C para la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr compactada por CIC a 700 y 900°C, procedente de polvo de tamaño $56 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$.

Tabla 3.11: Resumen de los resultados de los ensayos de tracción a velocidad de deformación constante, de las aleaciones compactadas por CIC procedentes de polvo de tamaño $56 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$.

Condición	T [°C]	m	$\dot{\epsilon}_{\text{inicial}} [\text{s}^{-1}]$	A [%]
CIC/900°C	720	0,34	$5,9 \cdot 10^{-5}$	149
CIC/700°C	720	0,38	$5,9 \cdot 10^{-5}$	260
CIC/700°C	720	0,44	$4,8 \cdot 10^{-4}$	55
CIC/700°C+Trat.térm.	720		$5,9 \cdot 10^{-5}$	129

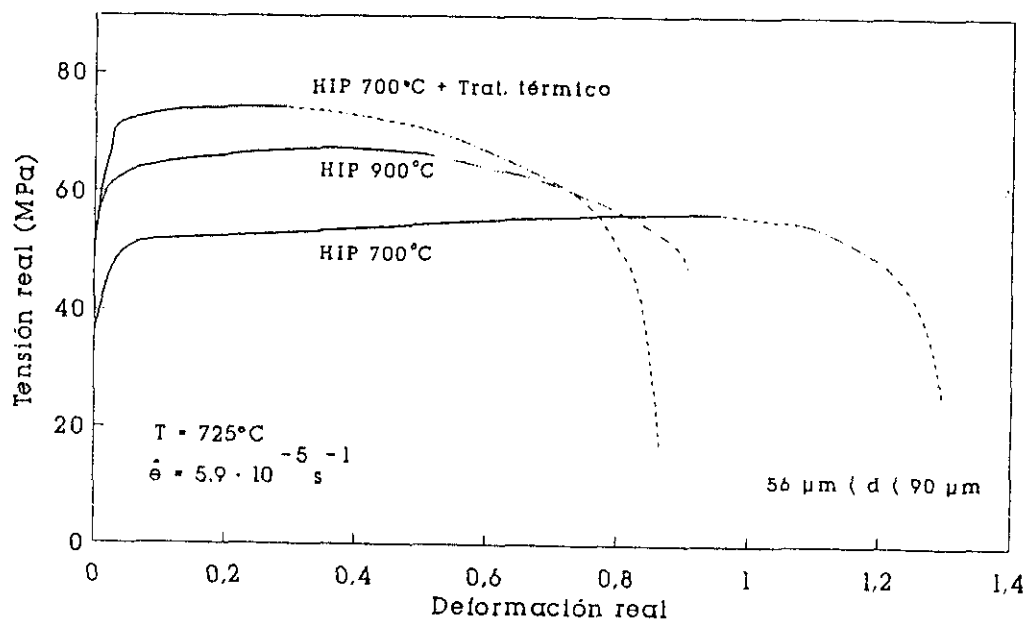


Fig. 3.40: Curvas tensión real - deformación real del material compactado por CIC a 700 y 900°C, procedente de polvo de tamaño $56 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$.

b) Material procedente de polvo de tamaño $d_p < 56 \mu\text{m}$ compactado por CIC

El estudio sistemático del comportamiento superplástico se realizó con material compactado por CIC a 700°C a partir de polvo de tamaño $d_p < 56 \mu\text{m}$.

En las Figs. 3.41 y 3.42 se ha representado la variación de la velocidad de deformación real frente a la tensión real y la variación de la velocidad de deformación real frente a la tensión real corregida con el módulo de elasticidad de la aleación, respectivamente para la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr procedente de polvo de tamaño $d_p < 56 \mu\text{m}$. Todas las temperaturas de ensayo, excepto la más elevada, están por debajo de la temperatura A_1 .

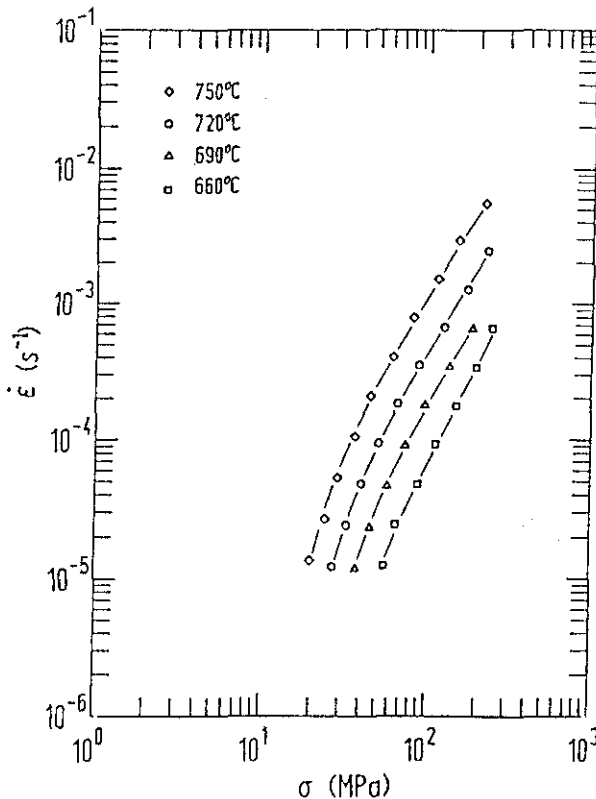


Fig. 3.41: Curvas $\dot{\epsilon} - \sigma$ para la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr compactada por CIC procedente de polvo de tamaño $d_p < 56 \mu\text{m}$.

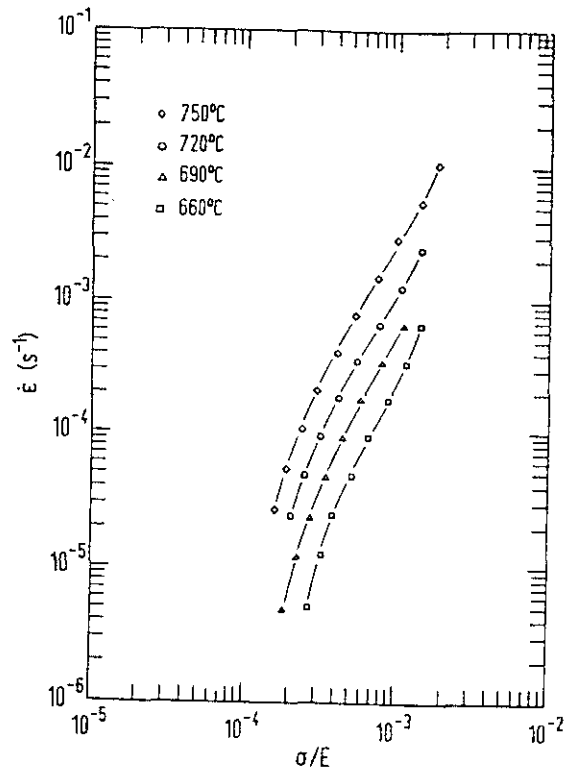


Fig. 3.42: Curvas $\dot{\epsilon} - \sigma/E$ para la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr compactada por CIC procedente de polvo de tamaño $d_p < 56 \mu\text{m}$.

Las curvas muestran una tendencia de evolución "sigmoïdal", tendiendo a converger a velocidades de deformación elevadas. La energía de activación para la deformación, determinada para $\sigma/E = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $\sigma/E = 8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a partir de curvas en las que se representa la variación de la velocidad de deformación con el inverso de la temperatura absoluta (Fig. 3.43) es de 174 kJ/mol.

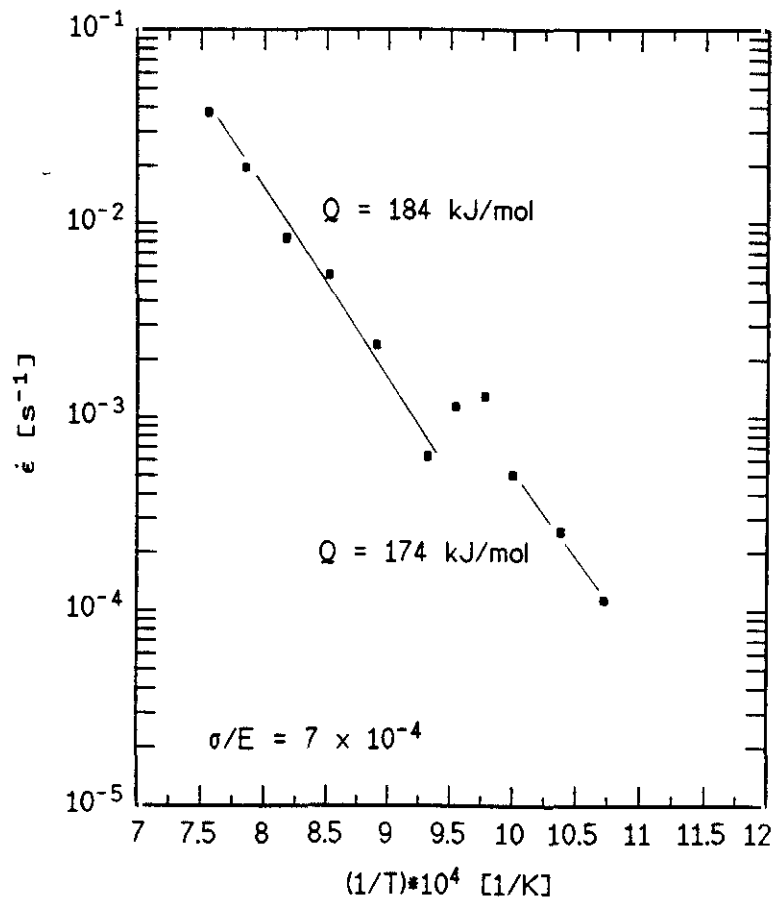


Fig. 3.43: Variación de la velocidad de deformación con el inverso de la temperatura absoluta de la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr, compactada por CIC procedente de polvo de tamaño $d_p < 56 \text{ }\mu\text{m}$.

En la Fig. 3.44 se ha representado la variación del valor de m con la velocidad de deformación real para 660, 690 y 720°C. Los puntos están situados, en casi su totalidad, en la región de $m \geq 0,3$.

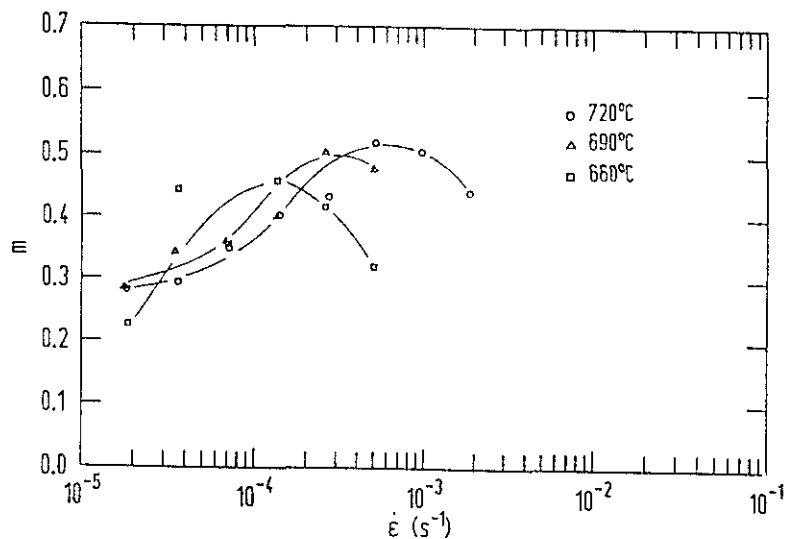


Fig. 3.44: Variación del valor m con la velocidad de deformación real para diversas temperaturas por debajo de la temperatura A_1 .

En las Figs. 3.45 y 3.46 se presentan los resultados de los ensayos para el intervalo de temperaturas $800^\circ\text{C} \leq T \leq 1050^\circ\text{C}$, en forma de curvas $\dot{\epsilon} - \sigma$ y $\dot{\epsilon} - \sigma/E$, respectivamente. Estas temperaturas están todas por encima de la temperatura A_1 . En la Fig. 3.47 se ha reproducido la variación de $\dot{\epsilon}$ con σ en el intervalo de temperaturas $720^\circ\text{C} \leq T \leq 850^\circ\text{C}$ con objeto de resaltar el endurecimiento que se produce al sobrepasar la temperatura A_1 de la transformación eutectoide. La energía de activación determinada en el intervalo de temperaturas entre 800 y 1050°C es de 184 kJ/mol.

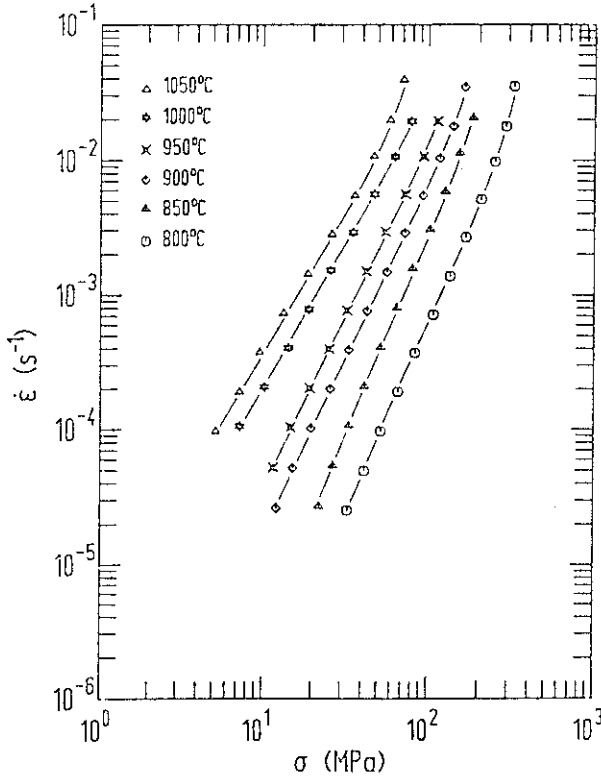


Fig. 3.45: Curvas $\dot{\epsilon}$ - σ para el material compactado por CIC procedente de polvo de tamaño $d_p < 56 \mu\text{m}$.

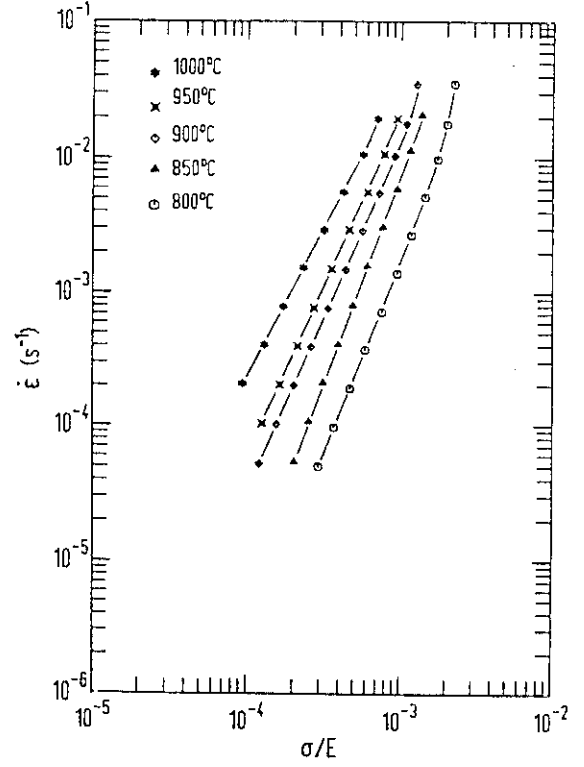


Fig. 3.46: Curvas $\dot{\epsilon}$ - σ/E para el material compactado por CIC procedente de polvo de tamaño $d_p < 56 \mu\text{m}$.

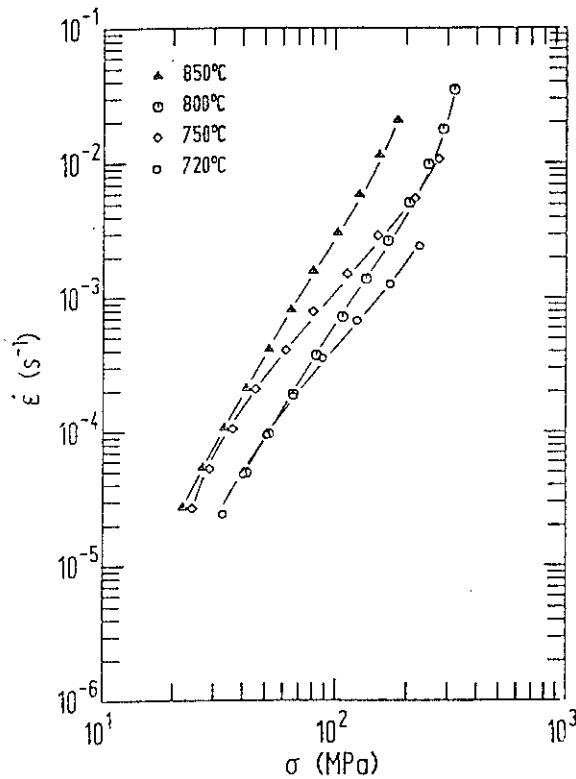


Fig. 3.47: Curvas $\dot{\epsilon}$ - σ en el intervalo de temperaturas $720^\circ\text{C} \leq T \leq 850^\circ\text{C}$.

La variación del valor de m con la velocidad de deformación real para diversas temperaturas por encima de la A_1 se da en la Fig. 3.48. En la figura, se ha omitido intencionadamente las curvas para 850, 950 y 1050°C con objeto de evitar confusiones, dada la proximidad de los puntos.

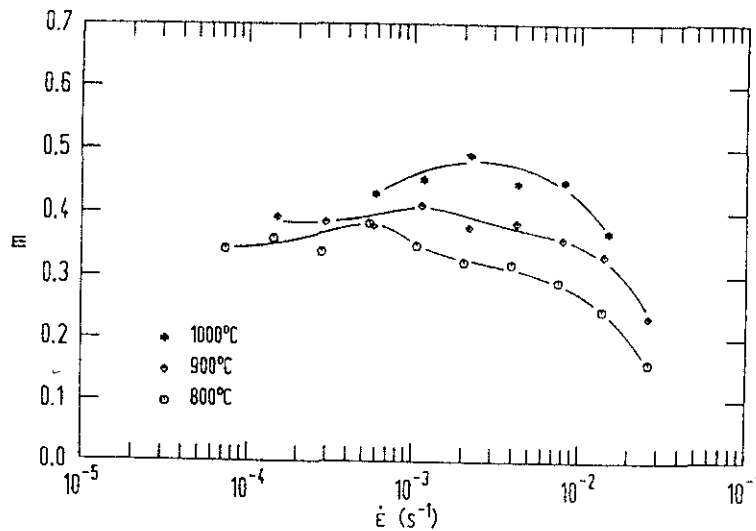


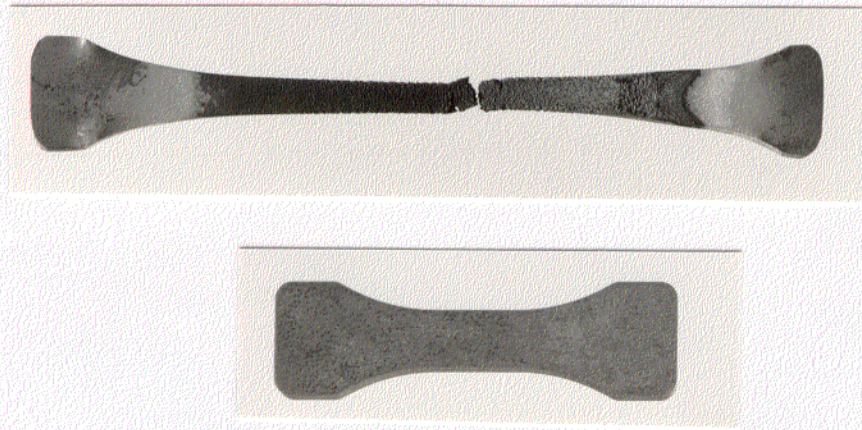
Fig. 3.48: Variación del valor m con la velocidad de deformación real para diversas temperaturas por encima de la temperatura A_1 .

Los resultados de los ensayos de tracción a rotura con velocidad de deformación constante se han resumido en la Tabla 3.12. Se observa un aumento de la ductilidad, conforme aumenta la temperatura, independientemente de la transformación ferrita-austenita. Asimismo se observa, para cada temperatura, un aumento de la ductilidad con la disminución de la velocidad de deformación.

En la Fig. 3.49 se muestra una macrografía de la probeta ensayada a tracción a 1000°C y una velocidad de deformación inicial de $9,5 \cdot 10^{-4}$ s $^{-1}$. La rotura se produce de manera catastrófica sin apenas reducción en el área, lo cual se suele atribuir a la coalescencia de cavidades.

Tabla 3.12: Alargamiento a rotura en ensayos de tracción a velocidad de deformación constante, del material compactado por CIC a partir de polvo de tamaño $d_p < 56 \mu\text{m}$.

T [°C]	$\dot{\epsilon}_{\text{inicial}} [\text{s}^{-1}]$	A [%]
660	$2,4 \cdot 10^{-4}$	76
	$1,5 \cdot 10^{-4}$	72
	$5,9 \cdot 10^{-5}$	144
690	$9,5 \cdot 10^{-4}$	67
	$2,4 \cdot 10^{-4}$	118
	$5,9 \cdot 10^{-5}$	274
720	$2,1 \cdot 10^{-3}$	70
	$9,5 \cdot 10^{-4}$	87
	$2,4 \cdot 10^{-4}$	171
	$5,9 \cdot 10^{-5}$	335
750	$9,5 \cdot 10^{-4}$	132
	$2,4 \cdot 10^{-4}$	318
775	$9,5 \cdot 10^{-4}$	254
	$2,4 \cdot 10^{-4}$	410
1000	$2,1 \cdot 10^{-3}$	481
	$9,5 \cdot 10^{-4}$	519



15 mm \Leftrightarrow 10 mm

Fig. 3.49: Macrografía de la probeta antes y después del ensayo de tracción a velocidad constante, a 1000°C y velocidad de deformación inicial de $9,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

El examen por MEB de las probetas después del ensayo de tracción muestra la presencia de estrías en dirección perpendicular al eje de tracción, que abarca prácticamente toda la longitud de trabajo o, a veces, cavidades que delimitan las antiguas partículas de polvo. La formación de estrías se ve favorecida a bajas velocidades de deformación y altas temperaturas. Por el contrario, la formación de cavidades se ve favorecida a altas velocidades de deformación y bajas temperaturas. El límite entre ambas depende, para cada temperatura, de la velocidad de deformación. Así, a 720°C el límite se encuentra a velocidades más rápidas, menores de $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, en tanto que a 775°C el límite se encuentra a velocidades inferiores a $9,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. La superficie de fractura muestra, consecuentemente, diferente topografía, en función de que las condiciones de ensayo estén por encima o por debajo de dicho límite, como se observa en las Figs. 3.50 - 3.52. En la Fig. 3.50, y con más detalle en la Fig. 3.51, están claramente definidas las partículas de polvo de origen del material. En contraste, para la misma temperatura y velocidad de deformación baja no se observa separación de partículas de polvo, como puede comprobarse en la Fig. 3.52. Las rugosidades que se observan en la figura son debidas a una deformación en los granos de las partículas de polvo.

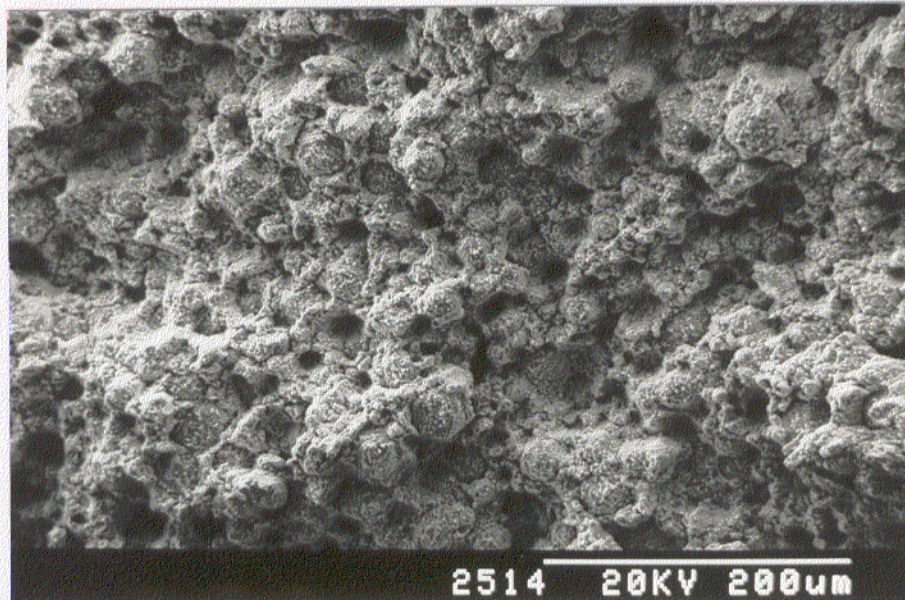


Fig. 3.50: Superficie de fractura de una probeta de tracción ensayada a 720°C a velocidad de deformación inicial de $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

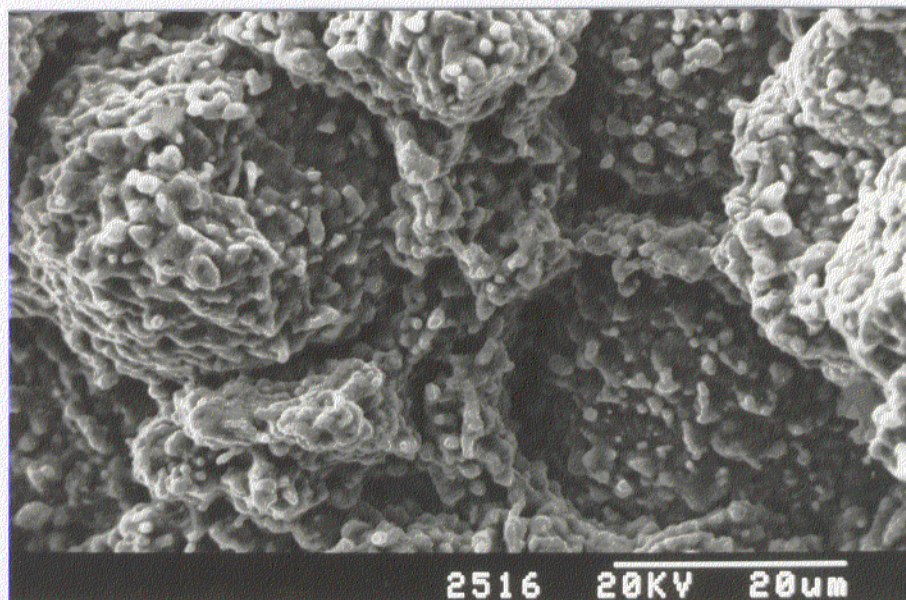


Fig. 3.51: Detalle de la Fig. 3.50.

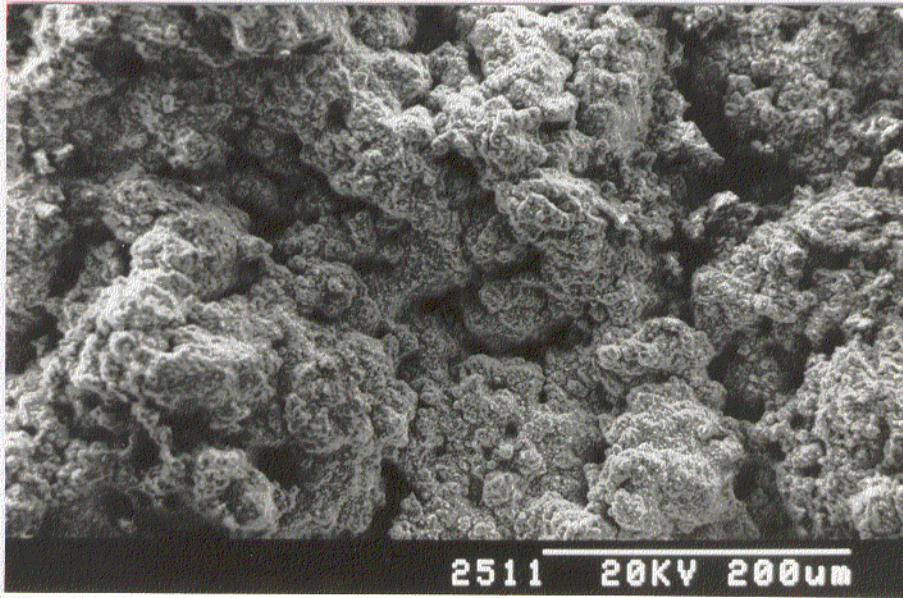


Fig. 3.52: Superficie de fractura de una probeta de tracción ensayada a 720°C con velocidad de deformación inicial $5,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

El examen metalográfico de las secciones longitudinales de las probetas de tracción pone de manifiesto una cavitación, consecuencia del despegue de las partículas de polvo de procedencia, que es menos acentuada a velocidades de deformación bajas. Sin embargo, cuando la deformación es elevada se produce cavitación debido a la separación entre partículas de polvo, como se observa en la Fig. 3.53. También se observa que la morfología de las partículas de polvo de origen cambia de esférica a oval, si bien la microestructura permanece fina (Fig. 3.54).

En el caso de las probetas ensayadas a 1000°C, no se encontró evidencia de los límites del polvo de origen. Se ha observado cavitación pero no como consecuencia del despegue de partículas sino por el propio proceso de acomodación durante el proceso de deformación superplástica. Las cavidades se encuentran fundamentalmente alojadas en fronteras de fases de distinta dureza.

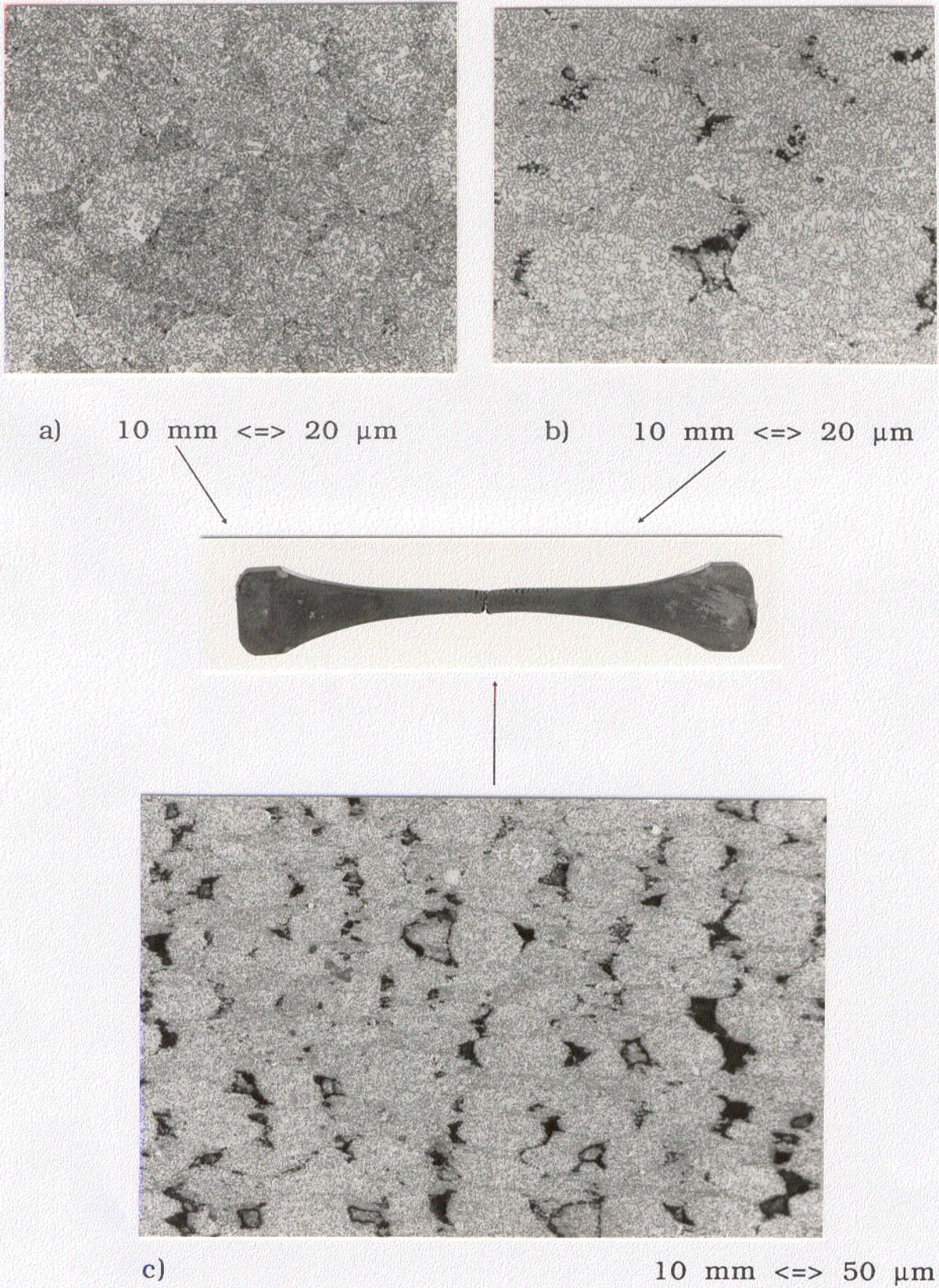


Fig. 3.53: Micrografías ópticas de diversas zonas de la sección longitudinal de la probeta de tracción ensayada a rotura ($A = 335\%$) a 720°C y a una velocidad de deformación inicial de $5,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

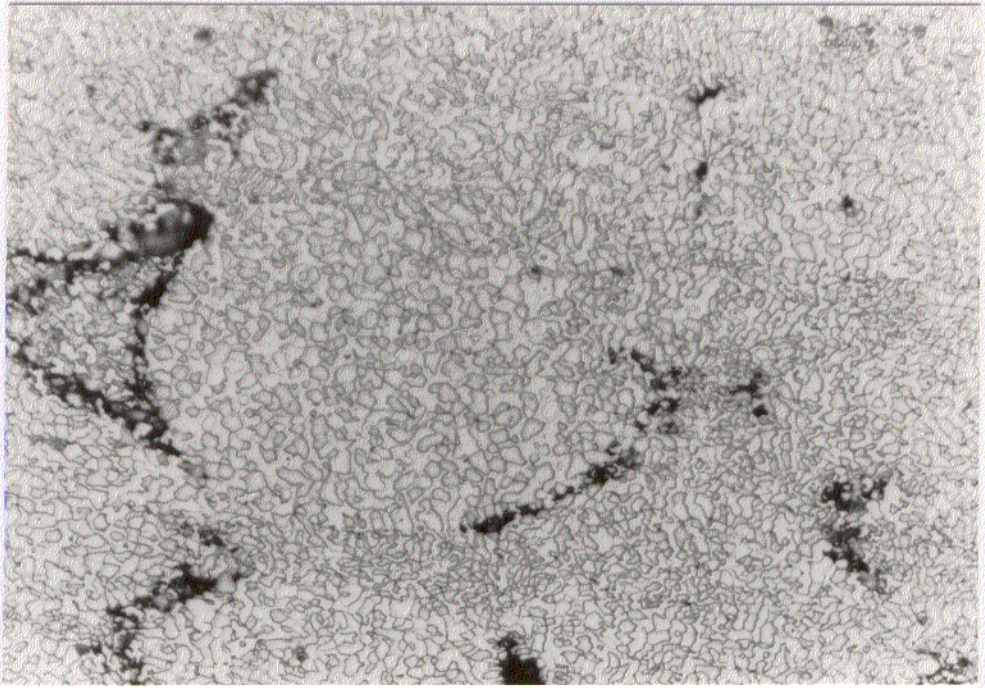


Fig. 3.54: Detalle de la Fig. 3.53c.

10 mm \Leftrightarrow 10 μm

Se han realizado medidas cuantitativas de la microestructura en las probetas de tracción después del ensayo a $720^{\circ}\text{C}/5,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y $1000^{\circ}\text{C}/9,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. En zonas próximas a la superficie de fractura se ha medido, para el primero de los casos, un tamaño medio de grano de ferrita de $2 \mu\text{m}$, ocupando esta fase una fracción de volumen del $51,9\% \pm 7,3\%$. En la Fig. 3.55 se ha representado el porcentaje acumulado de tamaños de grano de ferrita en función del tamaño de grano antes y después del ensayo. Después del ensayo a $720^{\circ}\text{C}/5,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ el tamaño de grano de la ferrita es de $1 \mu\text{m}$ en la zona de la cabeza de la probeta, es decir, apenas existe crecimiento de grano. Sin embargo, en la longitud de trabajo se observa un pequeño crecimiento de grano, si bien puede seguir considerándose como microestructura fina. En el caso de la probeta ensayada a $1000^{\circ}\text{C}/9,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, la microestructura crece bajo las condiciones de deformación. En este caso, se ha cuantificado el tamaño de partícula de boruros, dado que la ferrita se encuentra formando perlita laminar durante la observación a temperatura ambiente. El tamaño medio es de $3,8 \mu\text{m} \pm 1,4 \mu\text{m}$. El porcentaje acumulado y la distribución de clases del tamaño de partícula se ha reproducido en la Fig. 3.56.

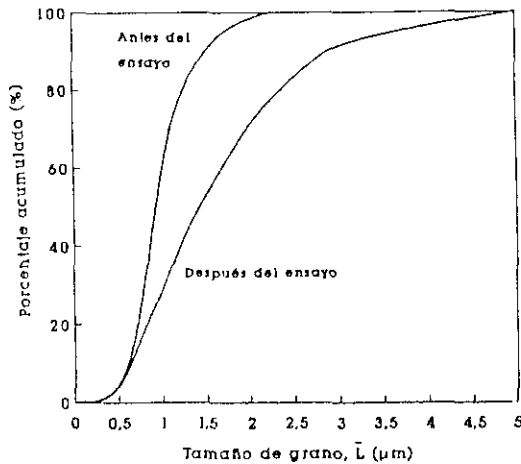


Fig. 3.55: Porcentaje acumulado del tamaño de grano de ferrita antes y después del ensayo de ensayo de tracción a 720 °C y $5,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

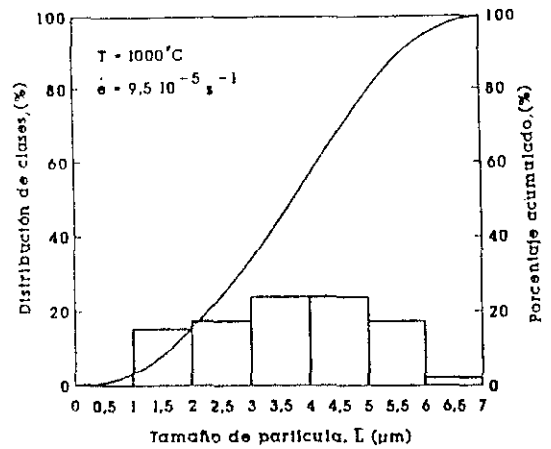


Fig. 3.56: Distribución de clases y porcentaje acumulado en función del tamaño de partícula de borocarburos después del ensayo a 1000°C y $9,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

- c) Material procedente de tamaño $d_p < 56 \text{ μm}$ compactado por extrusión

Con este material, una vez tratado térmicamente (tratamiento cíclico en torno a $745^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, ver capítulo 3.1.1.3), se realizaron sólo algunos ensayos con fines comparativos a 660, 690, 720 y 750°C.

En las Figs. 3.57 y 3.58 se representa la velocidad de deformación real en función de la tensión y de la tensión corregida por el módulo de elasticidad, respectivamente. Las curvas son semejantes, en cuanto a su forma, con las del material compactado por CIC. La variación del valor de m con la velocidad de deformación real obtenido a partir de estas figuras se representa en la Fig. 3.59. Se obtiene un valor máximo de m de 0,35, inferior al obtenido en el material compactado por CIC. La energía de activación para la deformación en el intervalo de σ/E comprendido entre $4 \cdot 10^{-4}$ y $1,5 \cdot 10^{-3}$ es de 256 kJ/mol.

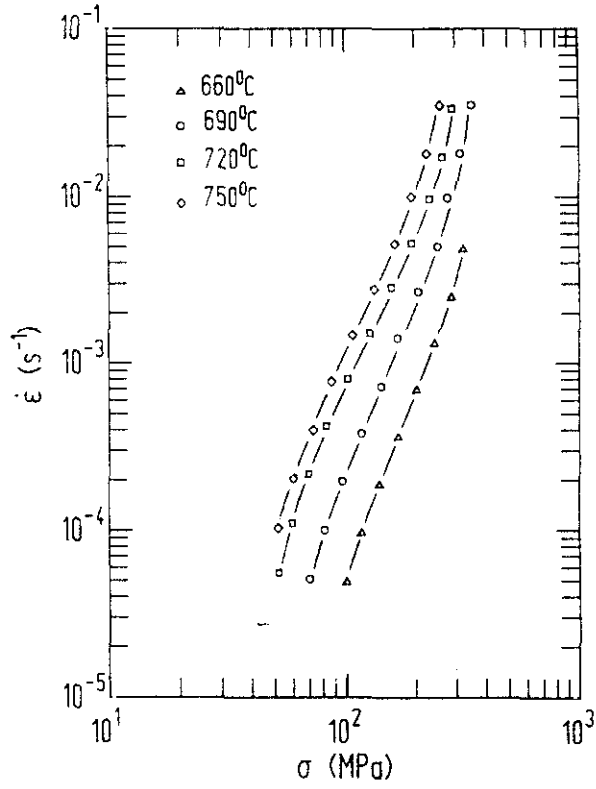


Fig. 3.57: Curvas $\dot{\epsilon} - \sigma$ para material compactado por extrusión y tratado térmicamente.

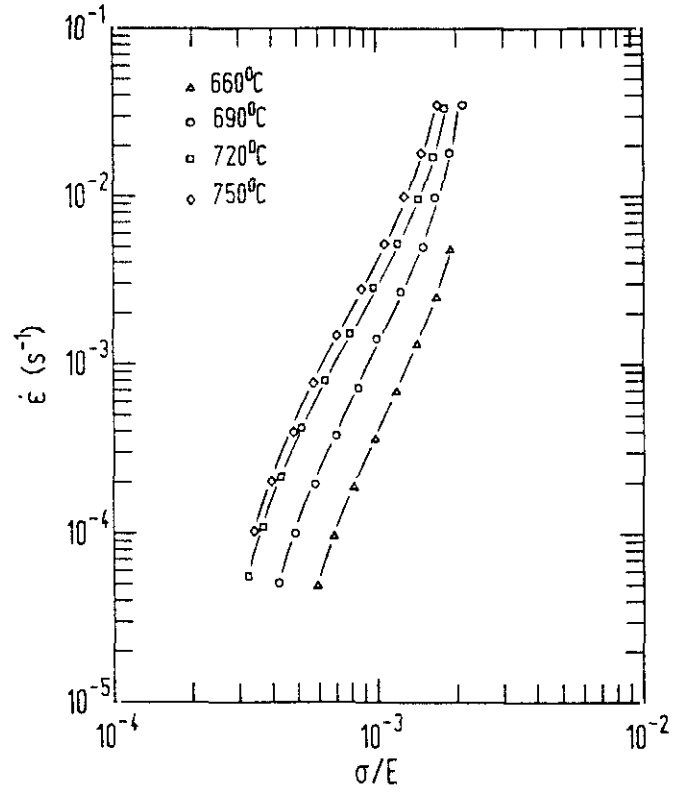


Fig. 3.58: Curvas $\dot{\epsilon} - \sigma/E$ para material compactado por extrusión y tratado térmicamente

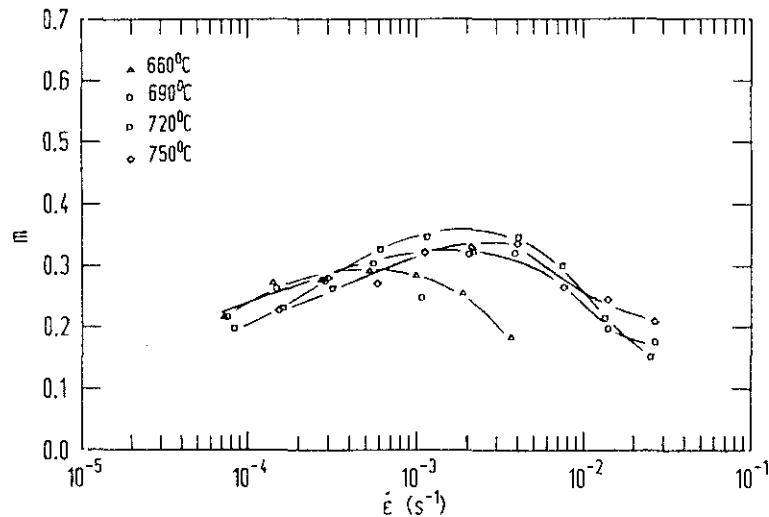


Fig. 3.59: Variación de m con la velocidad de deformación, para el material compactado por extrusión y tratado térmicamente.

3.1.7 Ensayos de tracción en material austenizado y revenido

Los ensayos de tracción a velocidad de deformación constante de $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y a temperatura ambiente, se llevaron a cabo en material en diferentes condiciones de revenido. Previamente se realizó una austenización bajo las condiciones: 1095°C (argón)/10 min/agua. Estos ensayos se realizaron en material compactado por extrusión procedente de polvo de tamaño $d_p < 56 \text{ }\mu\text{m}$.

Los resultados, pueden resumirse en los siguientes puntos:

- 1) Las probetas de material revenido hasta 400°C/2 h/aire, rompen claramente durante la deformación elástica.
- 2) Las probetas de material revenido a 500°C/2 h/aire, rompen en el límite elástico, para valores de la tensión de 1402 MPa.
- 3) Las probetas de material revenido a 600°C/2 h/aire, rompen después de una deformación del 1,5%, a una tensión de 1047 MPa. El valor del límite elástico convencional del 0,2% es de 916 MPa.

Con objeto de poder comparar las superficies de fractura, se ensayó, en las condiciones indicadas anteriormente, material austenizado y sin revenir que, como es esperar, rompe en el intervalo de deformación elástica.

La variación de $R_{p0,2}$ y de A con la temperatura de ensayo se ha determinado para el caso de los tratamientos de revenido a 500 y 600°C/2 h/aire. Los resultados se han representado en la Fig. 3.60a y b. La velocidad de deformación inicial fue de $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

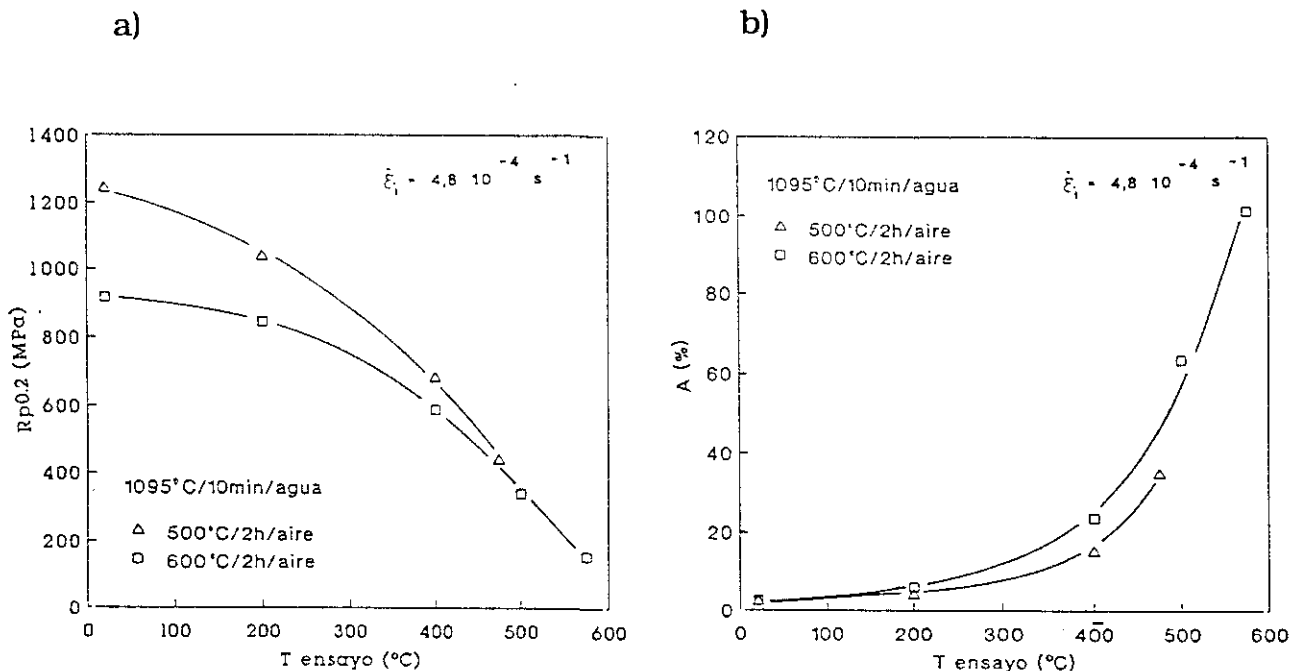


Fig. 3.60: Variación del límite elástico convencional del 0,2% (a) y del alargamiento a rotura (b) con la temperatura de ensayo, para dos tratamientos de revenido.

El examen por MEB de las superficies de fractura del material austenizado y sin revenir presenta un tipo de fractura frágil en su totalidad, con unas fases que presentan fractura intercrystalina y otras que presentan fractura transcristalina, como se observa en la Fig. 3.61. En las probetas revenidas, como se observa en la Fig. 3.62 en la que se ha reproducido la superficie de fractura de la probeta revenida a 200°C/2 h/aire, el aumento de la temperatura de revenido no afecta al tipo de fractura, que sigue siendo, en la mayor parte del material, frágil. Sin embargo, con el aumento de la

temperatura disminuye la proporción de material con fractura intercrystalina, siendo sustituido por un tipo de rotura dúctil con presencia de cúpulas.

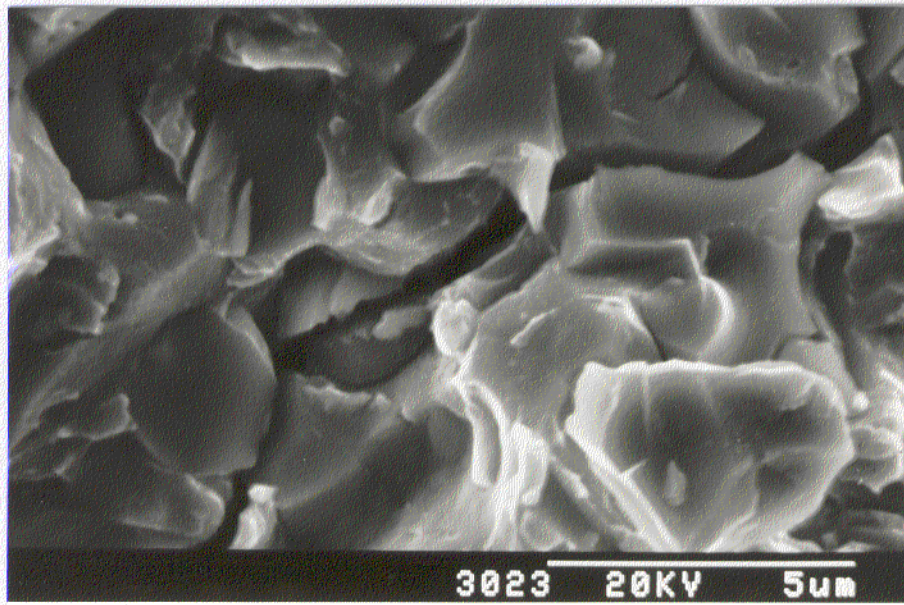


Fig. 3.61: Micrografía de MEB de la superficie de fractura de la probeta de tracción del material austenizado y sin revenir. Temperatura de ensayo: 20°C, velocidad de deformación inicial: $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

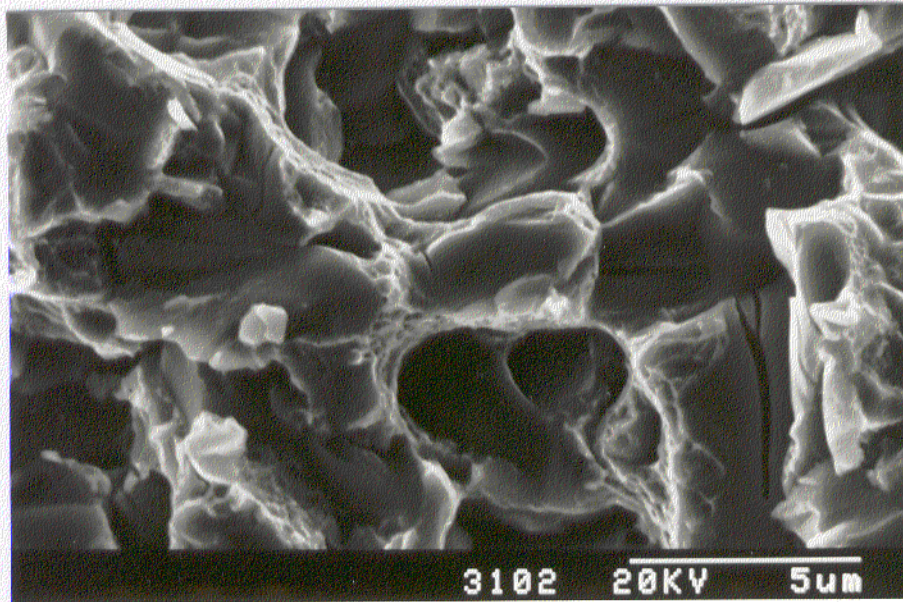


Fig. 3.62: Micrografía de MEB de la superficie de fractura de la probeta de tracción del material austenizado y revenido a 200°C/2 h/aire. Temperatura de ensayo: 20°C, velocidad de deformación inicial: $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

3.1.8 Ensayos de oxidación

El comportamiento de la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr frente a la oxidación en aire a la presión atmosférica a 400 y 500°C está caracterizada por una ley de tipo parabólica. La variación de la ganancia de masa por unidad de área frente al tiempo, se ha representado en las Figs. 3.63 y 3.64, para el material compactado por extrusión y por CIC, respectivamente. Los valores de las constantes parabólicas, K_p , de la aleación se presentan en la Tabla 3.13 para las dos temperaturas de ensayo y ambos métodos de compactación.

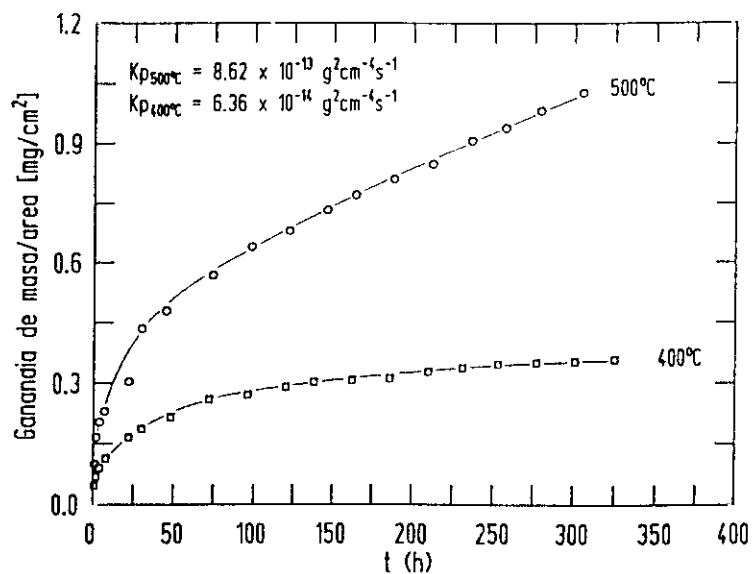


Fig. 3.63: Ganancia de masa por unidad de area de la aleación compactada por extrusión ($d_p < 56 \mu\text{m}$) en función del tiempo.

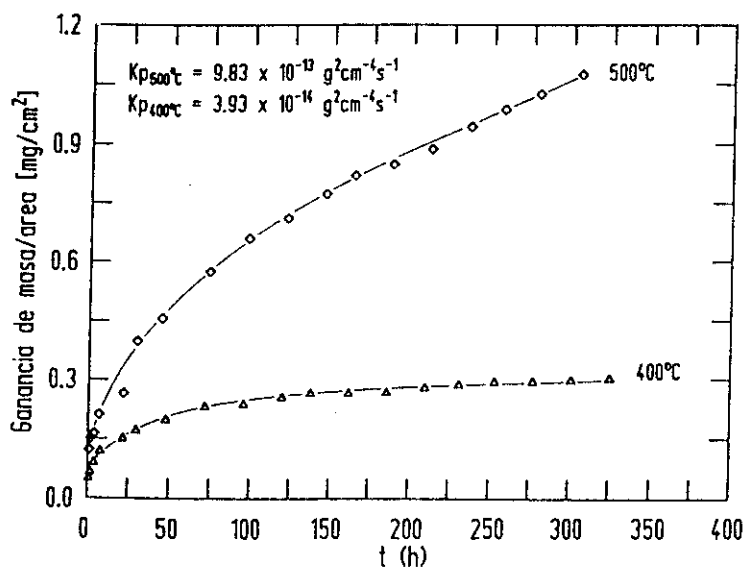


Fig. 3.64: Ganancia de masa por unidad de área de la aleación compactada por CIC/700°C ($d_p < 56 \mu\text{m}$) en función del tiempo.

Tabla 3.13: Constantes parabólicas determinadas para la aleación compactada por extrusión y por CIC, a diferentes temperaturas.

Compactación	Temperatura [°C]	K_p [g ² · cm ⁻⁴ · s ⁻¹]
Extrusión	400	$6,36 \cdot 10^{-14}$
Extrusión	500	$8,62 \cdot 10^{-13}$
CIC	400	$3,93 \cdot 10^{-14}$
CIC	500	$9,83 \cdot 10^{-13}$

El examen por MEB de la superficie de la probeta oxidada a 400°C, revela una topografía irregular. La capa de óxido superficial desarrollada por las probetas oxidadas a 500°C es homogénea, continua y regular. Los cristalitas de óxidos superficiales presentan una morfología acicular.

Los difractogramas de las probetas oxidadas a 400 y 500°C son similares, diferenciándose tan sólo en la intensidad relativa de los picos. Además, de los picos de ferrita y borocementita de la matriz, se han identificado los óxidos de hierro Fe_3O_4 y $\alpha-Fe_2O_3$. No se han encontrado reflexiones correspondientes a óxidos de boro.

La observación por MEB de la sección transversal de las probetas ensayadas, una vez desbastadas y pulidas, permite reconocer tanto las capas de óxido formadas como la superficie original de la probeta antes del ensayo de oxidación, como se observa en la Fig. 3.65. Para ambos métodos de compactación, el espesor medio de las capas de óxido es de aproximadamente 3 y 7,5 μm para el material oxidado a 400 y 500°C, respectivamente. A través de análisis semi-cuantitativos, se ha constatado la variación de la concentración de Cr de la capa de óxido para ambas temperaturas de ensayo, así como en zonas del material próximas a esta. Tal y como se observa en la Fig. 3.66 para el ensayo a 500°C, las concentraciones máximas de Cr

se localizan en la capa de óxido en zonas próximas a la frontera con la matriz metálica. En el caso del ensayo a 400°C, el perfil de concentraciones de Cr de la capa de óxido es semejante.

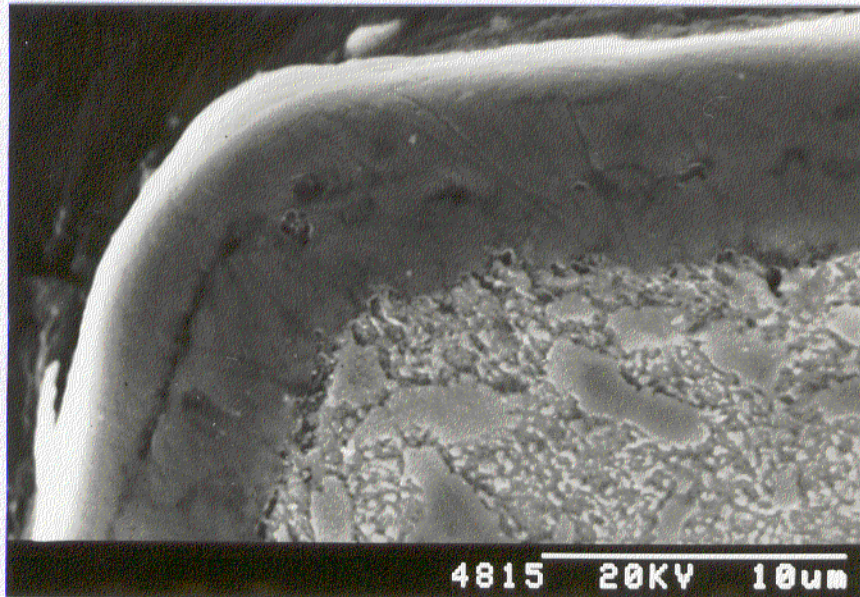


Fig. 3.65: Micrografía de MEB de la sección transversal desbastada y pulida de la probeta de material compactado por extrusión y oxidada a 500°C durante 305 h.

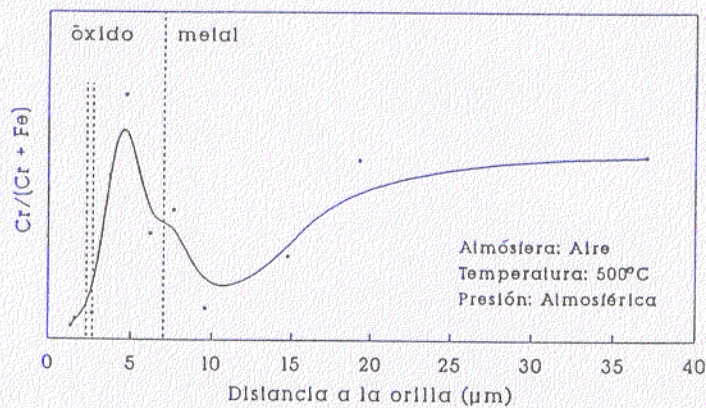


Fig. 3.66: Perfil de concentraciones de Cr de la capa de óxido y del metal en el material ensayado a 500°C. La doble línea de puntos indica la localización de la superficie original del metal.

3.2 Discusión de resultados de la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr

3.2.1 Microestructura

Del estudio comparativo de la microestructura y de la dureza del material colado y tratado termomecánicamente por diferentes métodos, se deduce que todos los tratamientos ensayados conducen a resultados microestructurales semejantes: la existencia de pequeños granos de ferrita decorados por pequeñas partículas de cementita y grandes partículas de borocarburos. Es, por ello, decisiva la temperatura y grado de deformación de la primera etapa del tratamiento termomecánico (deformación a 1050°C/aire), del que se ha comprobado que conduce a un gran abanico de tamaños de borocarburos duros que, lejos de disolverse, coalescen. Común a todas las microestructuras estudiadas, y por otra parte inevitable mediante este método convencional de elaboración y procesado del material, es la presencia de poros y grietas, cuya forma y número dependen de las condiciones de laminado. La porosidad se origina fundamentalmente durante el laminado en la región austenítica, por deformación masiva de la matriz austenítica y posterior acomodación de la misma en torno a las partículas más duras y menos deformables de borocarburos, como se describe esquemáticamente en los pasos 1 a 5 de la Fig. 3.67a. Al disminuir la temperatura de laminación, los borocarburos se fragilizan y fracturan originando grietas (pasos 6 a 8 de la Fig. 3.67b). De acuerdo con el modelo conceptual de Grag y col. [72], la inadecuada acomodación de la matriz durante la deformación impide el relleno de las grietas.

La razón que justifica el uso de la solidificación rápida es, precisamente, la necesidad de partir de una microestructura con borocarburos finos, dada la tendencia de éstos a coalescer. Las ventajas que ofrece la solidificación rápida frente a la convencional, como método alternativo para la producción de aceros, pueden resumirse para el caso particular de aleaciones Fe-C, en tres puntos:

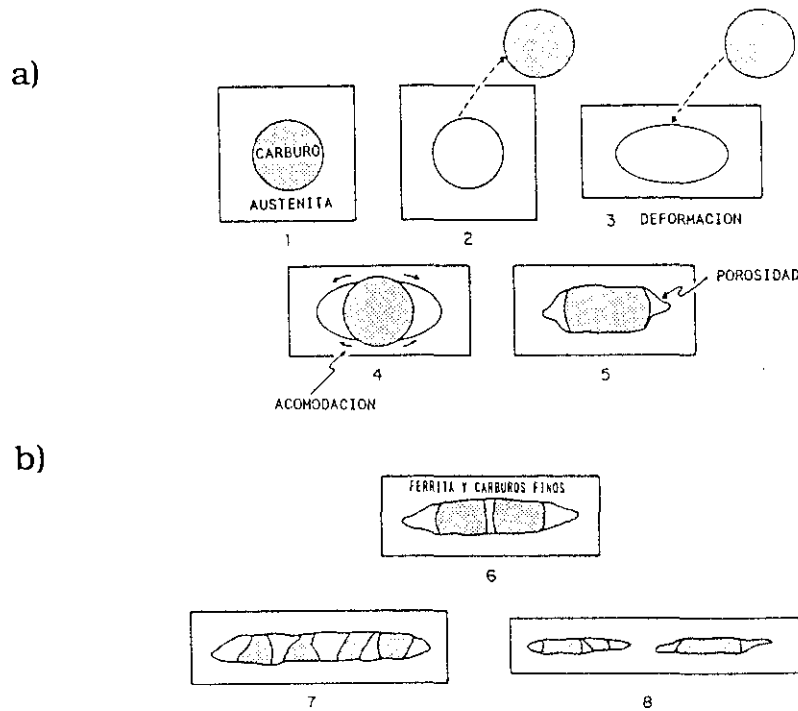


Fig. 3.67: Representación esquemática de la formación de poros y grietas durante el tratamiento termomecánico de la aleación [72].

1) Incremento de la solubilidad de elementos intersticiales (carbon y boro) y de elementos sustitucionales.

2) Obtención de fases de no equilibrio [73,74], metaestables [75], y amorfas [76].

3) Reducción de la segregación.

La historia de las partículas de polvo en el pequeño periodo de tiempo que transcurre desde que la gota líquida atraviesa las toberas hasta que solidifica por completo, condiciona su microestructura. La microestructura de solidificación dominante en las partículas de polvo de la aleación es de tipo dendrítica. Esta, deriva de la nucleación heterogénea que se produce cuando colisionan gotas de líquido altamente subenfriado con partículas sólidas o semisólidas. El crecimiento de las dendritas en el volumen de la gota es posible por el elevado grado de subenfriamiento existente. La presencia de estructuras equiaxiales en partículas de mayor diámetro, también

observado en superaleaciones de base Ni y Co atomizadas por gas inerte [77], resulta de la nucleación homogénea a partir de fragmentos predendríticos. La primera fase en solidificar es una austenita pobre en elementos de aleación. Los borocarburos cristalizan posteriormente a partir del líquido remanente enriquecido en dichos elementos.

El método de compactación del polvo juega un importantísimo papel en la microestructura final del material. Se ha comprobado que la compactación por CIC conduce, por una parte, a la unión virtual de las partículas. Por otra parte, las condiciones de compactación por CIC no son suficientemente severas como para acelerar los procesos de difusión y hacer desaparecer por completo la estructura dendrítica de origen, condicionamientos que merman las propiedades mecánicas de tracción del material. Estas particularidades no las muestra el material compactado por extrusión. Por un lado, la mayor temperatura de compactación (1050°C frente a 700 y 900°C del CIC) favorece los fenómenos de difusión y fluencia; por otra, las fuerzas de cizalla puestas en juego durante la extrusión son capaces de romper la capa de óxido que envuelve las partículas [78] y de eliminar cualquier remanente tanto de la forma como de la microestructura de las partículas de origen.

El estudio comparativo de la microestructura del material elaborado convencionalmente con la del material elaborado por SR y compactado por extrusión pone en evidencia las ventajas que el método pulvimetalúrgico (P/M) ofrece frente al convencional. Consecuencias de la elaboración P/M, desde el punto de vista estructural, es la mayor homogeneidad y uniformidad en el tamaño de las fases, como se observa en la Fig. 3.68.

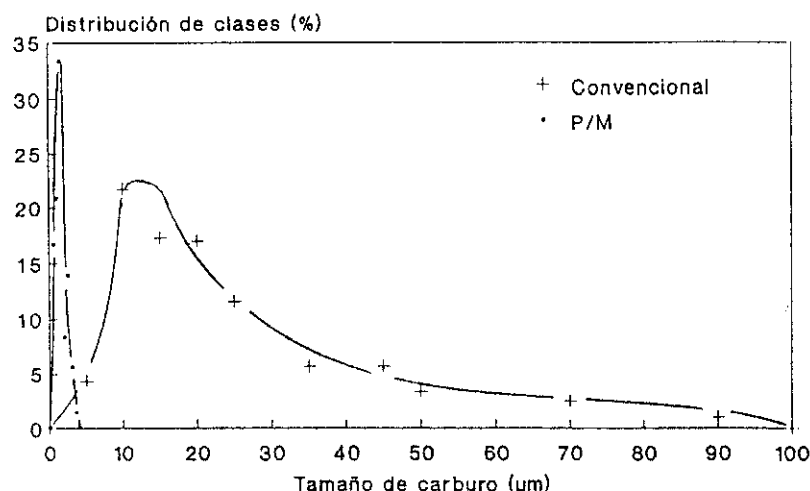


Fig. 3.68: Distribución de tamaños de la fase $M_{23}X_6$ en material elaborado convencionalmente y por métodos P/M.

La figura, que reproduce la distribución de clases del tamaños de borocarburos $M_{23}X_6$ de la aleación elaborada por ambos métodos, resalta no sólo la diferencia de tamaños sino también la homogeneidad de las microestructuras resultantes. El método P/M en combinación con la compactación por extrusión produce partículas de borocarburos cuasiesféricas con un tamaño medio de $1,5 \mu m$. Por métodos convencionales, y después del tratamiento termomecánico, el tamaño de las partículas, en su mayoría con morfología oval deformadas en la dirección de laminación, se extiende hasta $100 \mu m$ en la dirección longitudinal, siendo su tamaño medio de $21 \mu m$.

Los borocarburos, además de tener un tamaño uniforme, están distribuidos más homogéneamente en la microestructura que los que se obtienen por métodos convencionales de colada. Ello hace que los granos de ferrita se mantengan pequeños, en contraposición con el material elaborado convencionalmente, en donde es fácil observar granos relativamente grandes de ferrita.

Desde el punto de vista del posterior revenido del acero, el hecho de que el material exhiba una microestructura fina constituye una ventaja más. Estudios realizados por Pinnow y Stasko en aceros para

herramientas elaborados por métodos P/M [79], demuestran que el material P/M reacciona más rápidamente al tratamiento térmico, reduciendo considerablemente las distorsiones propias del mismo. Como consecuencia, las tensiones internas disminuyen y los cambios dimensionales son predecibles con mayor seguridad. Por ello, el material presenta, en general, menor anisotropía.

El análisis microestructural de la aleación después de diversos tratamientos térmicos, pone de manifiesto la elevada estabilidad de la microestructura. La microestructura resultante de la compactación se mantiene incluso para tratamientos de 900°C durante 1 h. Las fases estables a 900°C son austenita, que ocupa el volumen dendrítico inicialmente ocupado por la ferrita, y el carburo mixto $M_{23}X_6$, que sigue ocupando los espacios interdendríticos. La solubilidad de B en austenita es baja, incluso a elevadas temperaturas, y el único fenómeno de transporte que se da en la austenita es la difusión de C, de acuerdo con las concentraciones de equilibrio a cada temperatura. Esto no conduce a una modificación esencial de la microestructura, que sólo se fragmentará cuando tenga lugar una difusión importante. Una reestructuración de la microestructura se producirá cuando tenga lugar una transformación en estado sólido, es decir, cuando el carburo $M_{23}X_6$ deje de ser estable y se transforme en austenita y borocementita. Esta reacción, de acuerdo con los resultados de ATD, tiene lugar a aproximadamente 1045°C. A 1095°C las fases estables son austenita y borocementita, como se muestra en la Tabla 3.3, y 10 min de tratamiento son suficientes para destruir la estructura de origen. Dado que la cinética de disolución de los carburos durante la austenización depende directamente no sólo de su estabilidad térmica sino también de su tamaño, la elaboración por solidificación rápida supone, nuevamente, ventajas al proporcionar carburos de pequeño tamaño.

A 1095°C y tiempos crecientes de austenización, se dan dos fenómenos, más interesantes que deseables:

- 1) La coalescencia de la borocementita, como se deduce por la disminución de S_v en tanto que V_v permanece constante (Fig. 3.22). El fenómeno de coalescencia se ha observado también, aunque no cuantificado, durante los tratamientos termomecánicos del material elaborado por procedimientos tradicionales, y

2) La oxidación superficial, que lleva consigo una descarburación importante, creciente con el tiempo de tratamiento, incluso para presiones parciales de oxígeno extremadamente bajas. Este hecho, se puso de manifiesto metalográficamente y por medidas de dureza en la probeta austenizada, para tiempos de permanencia mayores o iguales a 20 min. Las probetas austenizadas a 1095°C durante 20 y 80 min, presentan heterogeneidades estructurales en la superficie, pudiéndose diferenciar una corona y un núcleo. El hecho de que la dureza de la corona sea menor que la del núcleo (Fig. 3.32), y que el tamaño de la borocementita sea, igualmente, menor en la corona que en el núcleo, demuestra que a dicha temperatura y para tiempos de permanencia ≥ 20 min, tiene lugar una reacción de oxidación, que no hay que despreciar, y que tiene como consecuencia la descarburación de zonas superficiales. Según estudios de Bohnenkamp y Engell [80], la reacción comienza por la oxidación del hierro en la superficie de la probeta produciéndose un enriquecimiento de carbono en zonas por debajo de la capa de óxido. El aumento de la actividad del carbono, acompañado por la formación de poros en la intercara hierro - wustita como consecuencia de la condensación de vacantes, permite la formación de burbujas de gases. La mezcla de gases originados, CO - CO₂, en equilibrio con Fe - FeO, difunde a través de poros y grietas hasta alcanzar la superficie de la probeta, saliendo al exterior. La oxidación del carbono tiene lugar por reacción con la capa de óxido ($2\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{FeO} = 9\text{Fe} + \text{CO} \cdot \text{CO}_2$) o con oxígeno transportado hasta la intercara con el metal [4].

En la presente investigación, se ha identificado martensita en el material austenizado a 1095°C/10 min y templado en agua así como en el polvo recién atomizado. En ambos casos, las evidencias metalográficas y la presencia de austenita retenida apoyan esta afirmación. En la Tabla 3.14 se ofrece, a nivel indicativo, un resumen de las fases presentes. Las martensitas no son, sin embargo, idénticas. La generada por vía de solidificación rápida presenta una tetragonalidad menor, indicando con ello un menor contenido en carbono [81], que la originada por austenización y temple. Como baremo se ha utilizado el ángulo difractado por el plano (101) de la martensita, empleándose en ambos casos la

radiación $K\alpha$ del Co, cuyos resultados se resumen en la Tabla 3.15. Esta diferencia es atribuible a la propia historia del material SR. La atomización asegura, efectivamente, velocidades de solidificación extremadamente elevadas; sin embargo, el método no ofrece seguridad sobre el control de la velocidad de enfriamiento de las partículas de polvo hasta la temperatura ambiente. Dicho enfriamiento es particularmente importante en los aceros, dado que puede ser origen de reacciones de revenido en las estructuras martensíticas de las partículas de polvo.

Tabla 3.14: Resumen de fases presentes en el polvo de la aleación recién atomizado y en el material compactado después del tratamiento 1095°C/10 min/agua.

Fases → Estado	Ferrita/ Martensita	M_3C	Austenita Retenida	M_3X	$M_{23}X_6$
Polvo atomizado	X	X	X	X	X
1095°C/10 min/agua	X	X	X	X	

Tabla 3.15: Variación del ángulo 2θ (radiación $K\alpha$ del Co) para el plano (101) de la martensita, para polvo y material compactado.

Estado	Angulo 2θ ($K\alpha$ Co) (101) de la martensita
Polvo atomizado	52
1095°C/10 min/agua	51,4

La evolución microestructural de la martensita durante el revenido es tema de estudio continuo desde hace más de 50 años. Desde entonces hasta ahora se han publicado un importante número de trabajos, que tratan de esclarecer este proceso sobre el que aún no se ha dicho la última palabra. Las técnicas experimentales empleadas para su investigación son variadas, yendo desde las convencionales como difracción de rayos X [82-84], microscopía electrónica y difracción de electrones [85,86], resistometría [87], calorimetría [88,89] y fricción interna [90], hasta otras más sofisticadas como la microscopía de campo iónico [91] y espectroscopía Mössbauer [92].

En el presente trabajo, el seguimiento de la estabilidad térmica de la martensita se ha llevado a cabo mediante ensayos de calorimetría, dilatometría y difracción de rayos X, además de metalografía, como se ha visto en la exposición de los resultados. El análisis comparativo de los resultados de los ensayos anteriormente mencionados del polvo recién atomizado y los del material compactado y austenizado, permite constatar la existencia de una trayectoria paralela y común. En ella, se adivinan las típicas reacciones del revenido de aceros austenizados, razón por la que se discutirán conjuntamente.

Los mecanismos asociados con los cambios estructurales producidos por el revenido, pueden agruparse en etapas que, la mayoría de las veces, se solapan y desarrollan en competencia. Estas etapas se desglosan y comentan a continuación:

1) Recocido a baja temperatura: Previamente a la conocida como primera etapa del revenido, se produce en torno a los 100°C una reestructuración de los átomos de carbono en tres subetapas [93,94]: i) segregación de átomos de carbono en los defectos de la red, por lo general en dislocaciones y/o fronteras de subgrano, en el caso de martensitas con bajo contenido en carbono (<0,2%) [95], o en maclas, en martensitas ricas en carbono, ii) formación de agrupaciones nodulares de átomos de carbono en planos (102), iii) formación de superestructuras originadas por fases ordenadas.

Esta etapa de recocido sólo se ha detectado mediante CD del material recocido a 1095°C/10 min/agua. El máximo del pico generado por el recocido, se sitúa en torno a los 100°C (para una

velocidad de calentamiento de 10 K/min), es exotérmico y está parcialmente solapado con el siguiente. Estos resultados están en consonancia con los obtenidos por Cheng y col. [88] para el recocido de la martensita de un acero al carbono (1,1%C), que obtienen temperaturas comprendidas entre 100 y 140°C empleando velocidades de calentamiento de 20 K/min. Según datos de Sherman [87], el proceso está caracterizado por una energía de activación comprendida entre 70 y 100 kJ/mol.

2) Primera etapa del revenido: Está caracterizada por la precipitación de un carburo de elemento de transición coherente con la matriz. Resultado de la descomposición es una martensita pobre en carbono (0,25%C) en equilibrio metaestable con un carburo de transición (ϵ ó η) [96]. Aún no hay acuerdo sobre las características cristalográficas de este carburo ni sobre su estequiometría, tema sobre el que existen notorias divergencias [86,94]. Este primer estadio del revenido se presenta habitualmente a temperaturas entre 80 y 180°C.

La temperatura a la que tiene lugar la precipitación del carburo de transición para el acero estudiado resulta ser de 145°C, según los resultados de CD y dilatometría. En esta etapa, el carbono pasa de ocupar las posiciones intersticiales de la martensita tetragonal a las intersticiales de una martensita con tetragonalidad menor, próxima a la cúbica, lo que supone cambios negativos en el volumen específico, identificables por dilatometría. De acuerdo con estos resultados, puede fijarse el fin de la transformación en torno a los 175°C, la temperatura del primer mínimo.

Los difractogramas de rayos X del material revenido a diferentes temperaturas y tiempos, tanto en el caso del polvo recién atomizado como del material austenizado, corrobora lo hasta ahora mencionado. Para el caso del material austenizado, el ángulo 2θ difractado por el plano (101) de la martensita pasa de 51,4 a 52 grados después de un envejecimiento a 100°C/2 h (Tabla 3.6). La precipitación del carburo de transición no ha sido detectada por difracción de rayos X. El hecho de que precipite coherentemente con la matriz, y la finura de sus partículas dificulta enormemente su identificación por métodos convencionales. No obstante, la reducción de la tetragonalidad de la martensita indica, indirectamente, la

precipitación del carbono en forma de carburos.

El valor de la energía de activación obtenida para esta reacción en el presente trabajo, es de 66 kJ/mol, que corresponde con la determinada por Roberts [96] para la difusión de carbono en martensita, pudiéndose por ello pensar que la cinética de la reacción está controlada por la difusión de carbono en martensita. Este es, sin embargo, un tema en el que los resultados de diferentes investigadores no coinciden exactamente. Mientras que Hsu y col. [89] obtienen un valor de 91,8 kJ/mol en un acero AISI 52100 austenizado a 1150°C, relacionándola con la difusión de carbono en ferrita, Sherman [87] mide una energía de activación de 146 kJ/mol en una aleación Fe-Ni-C, relacionándola con la difusión de átomos de Fe a lo largo de las dislocaciones de la ferrita. Cheng [88], por su parte, mide en un acero al carbono (1,13% C) una energía de activación de 120 kJ/mol, ofreciendo la misma explicación que Sherman.

3) Segunda etapa del revenido: En esta etapa del proceso, y en un intervalo de temperaturas comprendido entre 200 y 300°C, tiene lugar la descomposición de la austenita retenida en ferrita y cementita.

La temperatura a la que se produce esta reacción, medida por CD a una velocidad de calentamiento de 10 K/min, es de 278°C. La transformación lleva consigo un aumento del volumen específico que, sumado a la dilatación térmica normal, produce un aumento del volumen de la red, como se observa en la curva dilatométrica de la Fig. 3.26. De acuerdo con la misma, la transformación concluye en torno a los 290°C.

De la energía de activación determinada para la reacción, 130 kJ/mol, se puede asegurar que la cinética de la reacción está gobernada por la difusión de carbono en austenita. Este valor cae dentro de los límites de variación de la energía de activación para la difusión de carbono en austenita, que puede oscilar entre 120 y 142 kJ/mol para concentraciones en C comprendidas entre 1,25 y 0,5%, respectivamente [97]. La energía de activación aquí determinada coincide con las obtenidas por otros investigadores utilizando diferentes métodos experimentales y diferentes aceros [88,96,98].

4) Tercera etapa del revenido: Durante esta etapa, tiene lugar la transformación de los carburos de transición en cementita.

Esta etapa ocurre casi simultáneamente con la anterior. Trabajos recientes [85,86] muestran que el carburo formado a partir de martensitas con elevado contenido en carbono es el denominado carburo χ que, con el tiempo, se transforma en cementita.

De acuerdo con la curva de dilatometría (Fig. 3.26), la reacción comienza hacia los 280°C y finaliza a los 300°C, temperatura del segundo mínimo de la misma. Por otra parte, se observa un aumento de la intensidad de los picos de la cementita para temperaturas de revenido a partir de 300°C.

5) Desarrollo de otros carburos: Esta etapa es función de la composición de la aleación. A temperaturas alrededor de los 500°C puede producirse la precipitación de carburos, facilitada por la presencia de elementos de aleación formadores de carburos, tales como Cr, V, Mo, W y Nb. Esta precipitación origina un endurecimiento secundario de la estructura. Como se observa en las curvas de dureza presentadas en las Figs. 3.33 - 3.35, en la aleación estudiada no se produce endurecimiento secundario bajo las condiciones de ensayo.

La fracción de volumen de carburos presentes en la aleación después del endurecimiento por temple y revenido, es comparable con la que exhiben los aceros para herramientas. En la Fig. 3.69, que ofrece un valor comparado de la fracción de volumen de carburos de diferentes aceros en estado de recocido, previo al endurecimiento, y después del endurecimiento, se presentan los resultados resumidos por Rose [99]. En la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr estudiada, compactada por extrusión, la fracción de volumen de carburos es de $\approx 40\%$ en estado de recocido, reduciéndose hasta $\approx 17\%$ como consecuencia de la austenización a 1095°C/10 min/agua. Como se observa en la Fig. 3.69, los aceros rápidos presentan el mayor porcentaje de carburos en estado de recocido, seguidos de los aceros para herramientas para trabajado en frío con valores comprendidos entre 15 y 20%, y, por último, los aceros para herramientas para trabajado en caliente con fracciones de volumen de $\approx 5\%$. Con el austenizado, aproximadamente el 15% los carburos

se disuelven, a excepción de los aceros para herramientas para trabajado en caliente.

La aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr tiene una alta dureza incluso después del revenido a 600°C/2 h y exhibe, a temperatura ambiente, valores elevados de $R_{p0,2}$ acompañados de una cierta ductilidad, aunque no se llegue a alcanzar el valor R_m . La variación de $R_{p0,2}$ y A con la temperatura en el material revenido a 500°C/2 h es, aproximadamente, un 10% inferior a la del acero comercial endurecible por precipitación PH 13-8 Mo envejecido a 538°C [100], como se observa en la Fig. 3.70. A diferencia del acero estudiado, el PH 13-8 Mo debe su resistencia a costosos elementos de aleación en concentraciones considerables (Fe-0,05%C-13%Cr-8,5%Ni-2,5%Mo-1,2%Al).

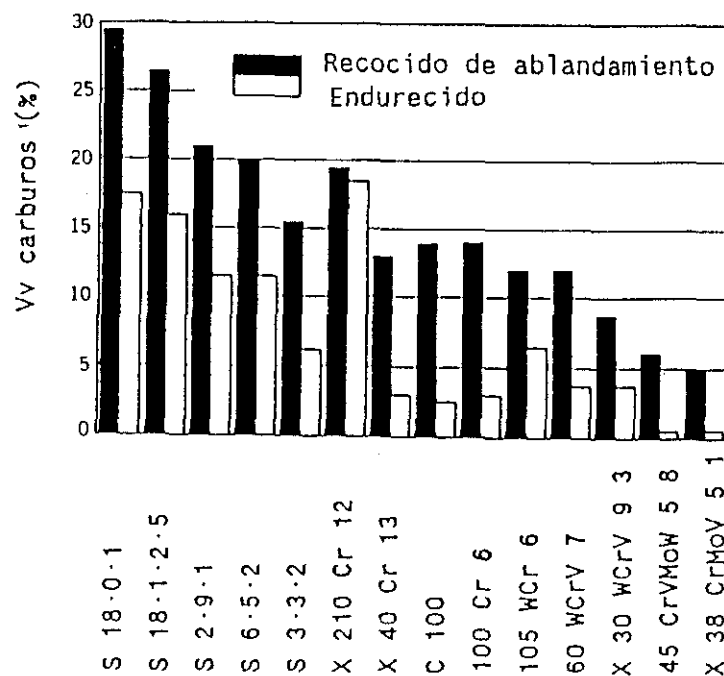


Fig. 3.69: Fracción de volumen de carburos en diferentes aceros, antes y después del tratamiento de endurecimiento.

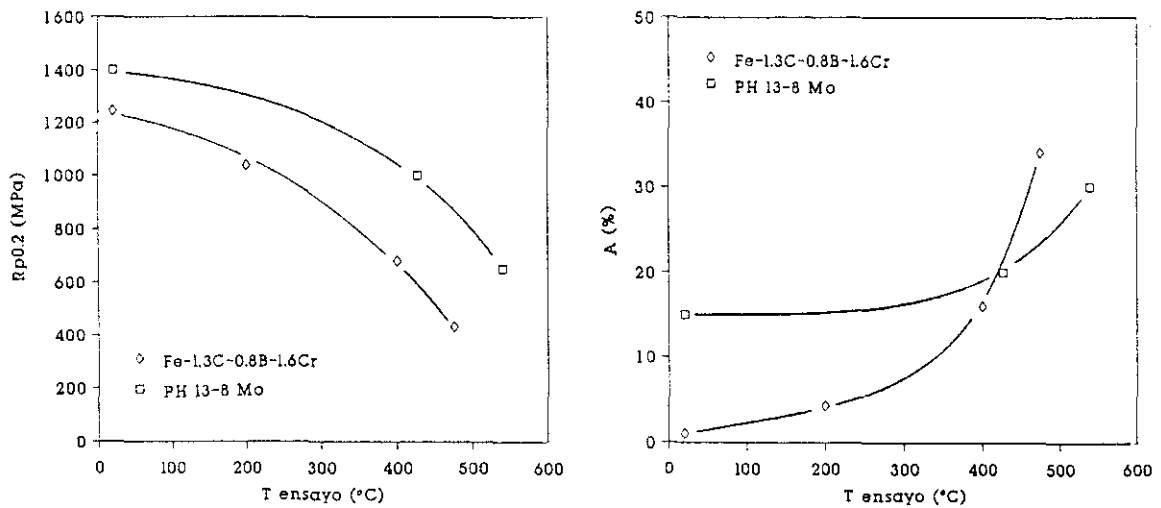


Fig. 3.70: Variación de $R_{p0,2}$ y A con la temperatura de ensayo para el acero estudiado y el acero PH 13-8 Mo.

3.2.2 Oxidación

El conocimiento del comportamiento ante la oxidación de este acero tiene interés, desde el punto de vista de su futura aplicación, en un intervalo de temperaturas relativamente bajo, en cualquier caso inferior a 600°C, y para largos periodos de tiempo.

Como es sabido, a temperaturas superiores a 570°C y a la presión atmosférica se estabiliza la wustita, FeO , (Fig. 3.70) lo que lleva consigo el deterioro del material. Esto, acompañado de la descarburación para temperaturas por encima de 700°C, y la ausencia de una capa protectora efectiva, limita fuertemente la temperatura de servicio de la aleación $Fe-0,8\%B-1,3\%C-1,6\%Cr$. El estudio del comportamiento de esta aleación a elevadas temperaturas, tiene sentido sólo para periodos de tiempos cortos, dado que bajo dichas condiciones se realizan las diferentes etapas del procesamiento del material, tratamientos térmicos, etc.

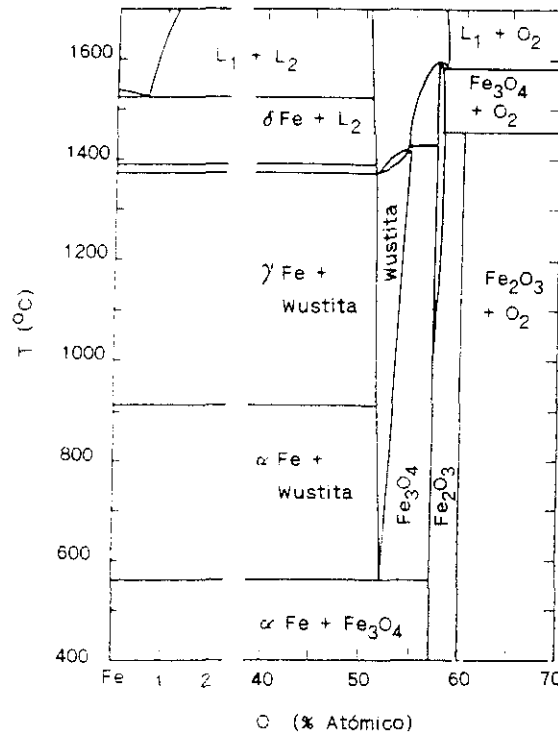


Fig. 3.71: Diagrama de equilibrio hierro-oxígeno [101].

Los resultados obtenidos de la oxidación del material a 400 y 500 $^{\circ}\text{C}$ pueden describirse por una ley de crecimiento parabólica, típica de aceros a estas temperaturas, lo que significa que el proceso de oxidación está controlado por la difusión de iones. Normalmente, las primeras etapas del crecimiento de la capa de óxido están caracterizadas por una reacción en la superficie metálica, siguiendo una ley de crecimiento lineal. Para espesores superiores, la reacción estará controlada por la difusión de iones a través de la capa, siguiendo entonces una ley de crecimiento parabólica.

Los valores de K_p para el material compactado por CIC y por extrusión son comparables entre sí. Las diferencias encontradas caen dentro de la dispersión de errores admitida en todo ensayo. Igualmente comparables son topografía, espesor, morfología, fases presentes, etc., de las capas de óxido a igual temperatura de ensayo, por lo que se puede afirmar que a las temperaturas estudiadas, 400 y 500 $^{\circ}\text{C}$, el método de compactación no tiene una influencia decisiva en el comportamiento de la aleación ante la oxidación en atmósfera de aire a la presión atmosférica.

Los valores de K_p para ambas temperaturas son, como mínimo, un orden de magnitud inferiores respecto del hierro (Fig. 3.72). En la Tabla 3.16 se compara la constante parabólica del acero estudiado con la de diversos aceros ferríticos de elevada resistencia mecánica en caliente, de aplicación industrial [102]. En ésta, se ha nombrado el acero aquí estudiado de acuerdo con la nomenclatura de la norma DIN 17001 como "100 Cr 6 Mod. B".

Los productos de oxidación detectados en todos los casos responden a los óxidos estables a dichas temperaturas, de acuerdo con el diagrama de equilibrio hierro-oxígeno (Fig. 3.71). El relieve irregular de la capa de óxido formado durante la oxidación a 400°C se debe, de acuerdo con Hauffe [101], a la nucleación localizada y posterior crecimiento de los gérmenes de óxido.

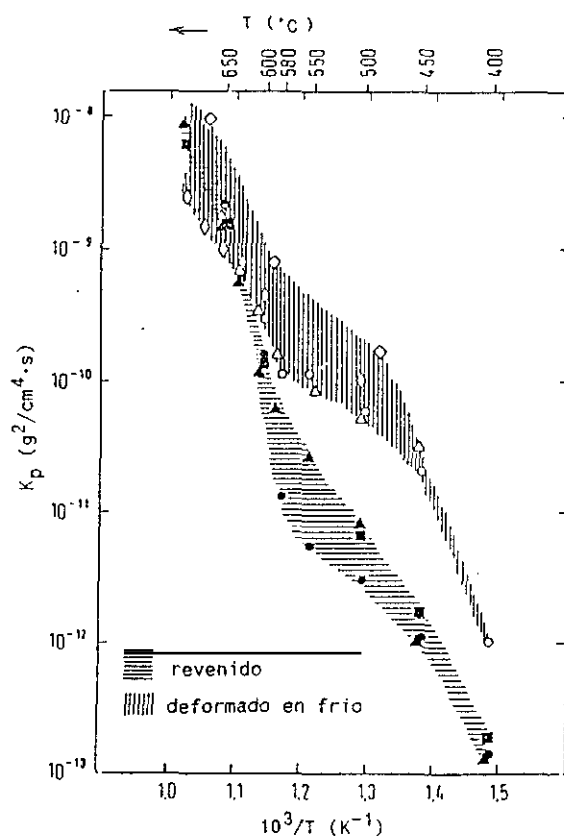


Fig. 3.72: Variación de la constante parabólica del hierro puro con la temperatura.

Tabla 3.16: Constante parabólica K^* para la oxidación en aire a diversas temperaturas para la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr compactada por extrusión y otros aceros ferríticos de elevada resistencia mecánica en caliente.

Acero	K^* [mm^2/h]				
	400°C	500°C	525°C	575°C	600°C
St 35.8		$7,7 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$
15 Mo 3		$3,8 \cdot 10^{-8}$	$7,6 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$
13 CrMo 4 4		$2,9 \cdot 10^{-8}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$9,9 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^{-7}$
14 MoV 6 3		$6,4 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$
10 CrMo 9 10		$2,5 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$9,2 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
100 Cr 6 Mod.B	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$			

Composición química de los aceros [% masa]

Acero	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	B
St 35.8	0,09	0,17	0,48				
15 Mo 3	0,22	0,27	0,69		0,32		
13 CrMo 4 4	0,17	0,29	0,62	0,83	0,46		
14 MoV 6 3	0,16	0,19	0,50		0,54	0,29	
10 CrMo 9 10	0,08	0,20	0,60	2,32	0,97		
100 Cr 6 Mod.B	1,30	0,06	0,014	1,6			0,8

Hauffe encuentra, durante la oxidación a temperaturas por debajo de 300°C, películas de óxido muy finas (del orden de 10 nm) y homogéneas en la superficie metálica. A temperaturas superiores ($T > 300^\circ\text{C}$) se produce, sin embargo, una nucleación irregular con posterior crecimiento de cristalitos aislados. En el caso de la oxidación en atmósfera de CO_2 a 500°C, se ha llegado a observar en la superficie metálica un crecimiento de cristales de magnetita (Fe_3O_4), en forma de capas sucesivas.

Como es de suponer, la composición química de la aleación juega un papel importante en el comportamiento del material ante la oxidación. En el caso de la aleación que nos ocupa, se ha demostrado la influencia positiva de los elementos de aleación en la velocidad de oxidación para las temperaturas ensayadas, que retardan la oxidación. El 1,5% de Cr de la aleación no es, en absoluto, suficiente como para permitir la formación de una capa protectora, fenómeno presente en aceros con concentraciones de este elemento comprendidas entre 15 y 30%. No obstante, y al igual que Al, Si o V, el Cr forma una película rica de este elemento en la intercara metal-óxido, tal y como se ha visto en la Fig. 3.66, que obstaculiza la difusión reduciendo con ello la velocidad de oxidación. Existen datos de ensayos de oxidación realizados entre 850 y 1000°C, de acuerdo con los cuales basta un 0,3%Cr para evitar la formación de wustita, y un 2% para mantener la velocidad de oxidación un orden de magnitud por debajo de la del hierro puro [103]. La influencia del B no está tan clara. Por razones de tipo técnico, no ha sido posible realizar microanálisis para la evaluación del perfil de concentración de este elemento en la capa de óxido. Por difracción de rayos X no se han detectado óxidos de boro. De acuerdo con la literatura, la influencia de este metaloide es un tanto crítica. A elevadas temperaturas, de acuerdo con el trabajo de Vodopivec ($T > 900^\circ\text{C}$ en una mezcla de 30% hidrógeno / 70% agua) [104], la presencia de boro es nociva por facilitar la formación de porosidad y cavidades en la capa de óxido. Ensayos más recientes de Rowley y col. [105] sugieren que las adiciones de boro confiere resistencia a la oxidación a 600°C. Sea efecto del B, sea efecto del Cr, o lo que es más probable, de los dos conjuntamente, lo cierto es que la oxidación de la aleación se ve retardada en comparación con la del Fe y que su velocidad de oxidación es comparable con la de otros aceros ferríticos.

3.2.3 Superplasticidad

a) Consideraciones generales

Se puede definir la superplasticidad como la capacidad que tienen ciertos materiales de presentar alargamientos extremadamente grandes en ensayos de tracción, como consecuencia de la fuerte dependencia de la tensión de fluencia con la velocidad de deformación, lo cual impide el desarrollo abrupto de la estricción que da lugar a la fractura [106].

Se conocen dos tipos de superplasticidad:

- Superplasticidad estructural, mostrada por materiales con microestructura fina (tamaño de grano inferior a 10 μm).
- Superplasticidad por tensiones internas, mostrada como consecuencia de las tensiones internas que se pueden desarrollar en los materiales.

En este trabajo se hace referencia exclusivamente a la superplasticidad estructural, por ser esta el tipo de superplasticidad que muestra el acero estudiado.

El criterio más importante a la hora de determinar el comportamiento superplástico en un material, es la elevada dependencia de la tensión de fluencia real con la velocidad de deformación real, es decir el elevado valor del exponente de la velocidad de deformación o, lo que es lo mismo, el reducido valor del valor del exponente de la tensión, n ($n = 1/m$).

Por lo general, el flujo superplástico se presenta a temperaturas intermedias y altas. Tomando como referencia la temperatura absoluta de fusión de la aleación (T_f), se define [107]:

temperaturas bajas:	$0,10 \cdot T_f < T < 0,45 \cdot T_f$
temperaturas intermedias:	$0,45 \cdot T_f < T < 0,60 \cdot T_f$
temperaturas altas:	$0,60 \cdot T_f < T < T_f$

La curva $\sigma - \dot{\epsilon}$ típica que presentan los materiales superplásticos ensayados tanto dentro como fuera del intervalo superplástico de temperatura y velocidad de deformación se reproduce en la Fig. 3.73a. En la Fig. 3.73b se representa la evolución del valor de m con $\dot{\epsilon}$.

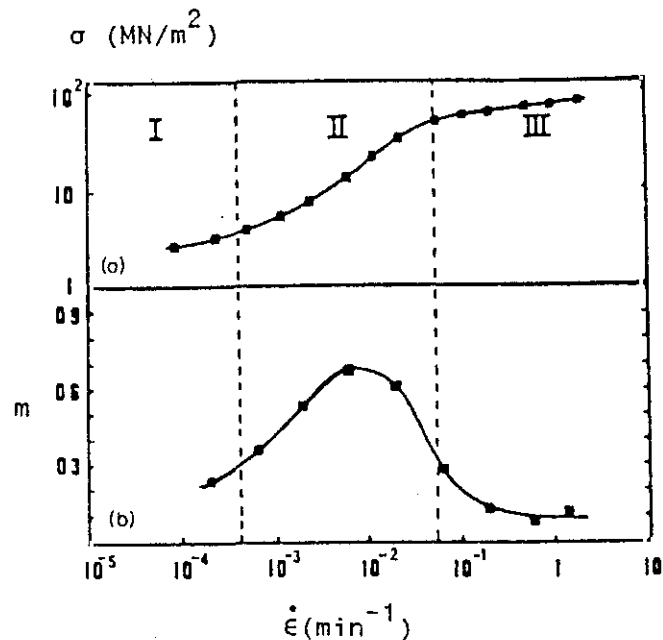


Fig. 3.73: Variación típica de la tensión real (a) y del valor m (b) con la velocidad de deformación real en materiales superplásticos [108].

La Fig. 3.73a permite identificar tres regiones diferentes, conocidas normalmente como regiones I, II y III. Las regiones I y III, presentes para velocidades de deformación muy lentas o muy rápidas respectivamente, se caracterizan por valores de m bajos, inferiores a 0,3. El mecanismo que rige la región I es todavía sujeto de debate ya que puede intervenir la recrystalización dinámica o la presencia de una tensión umbral. En la región III, sin embargo, existe acuerdo en que la fluencia está controlada por el movimiento de dislocaciones [66,109]. A velocidades de deformación intermedias (región II) se obtienen los máximos valores de m . En esta región es donde la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr presenta comportamiento superplástico, siendo susceptible de alcanzar grandes alargamientos.

El criterio, normalmente aceptado, que marca la transición entre el comportamiento normal y el superplástico es que el material debe tener un valor de m por encima de 0,3. Simplificadamente, se explica de la siguiente manera a partir de ecuaciones básicas del comportamiento mecánico [107]:

$$\dot{\epsilon} = d / dt [\ln(1+e)] = d / dt [\ln(S_0/S)] = -1/S \cdot dS/dt \quad (3.2)$$

sustituyendo en la ecuación $\dot{\epsilon} = K_1 \cdot \sigma^{1/m}$, se obtiene:

$$dS/dt = - S \cdot K_1 \cdot \sigma^{1/m} \quad (3.3)$$

teniendo en cuenta la definición de tensión

$$\sigma = F / S \quad (3.4)$$

y sustituyendo en la Ec. (3.3), se obtiene

$$dS/dt = - K \cdot F^{1/m} \cdot S^{(m-1)/m} \quad (3.5)$$

lo que significa que, cuando el material se ensaye en tracción a carga constante, la disminución local de la sección dependerá del valor m

$$dS/dt \sim S^{(m-1)/m} \quad (3.6)$$

Representando $(m-1)/m$ en función de m (Fig. 3.74) puede comprobarse que, para $m < 0,3$, una variación pequeña de m lleva consigo una fuerte variación de $(m-1)/m$ y con ello de dS/dt , en tanto que para $m > 0,3$ las variaciones son pequeñas. Para el valor límite de m en materiales metálicos, $m = 1$, no se producirá variación alguna de la sección con el tiempo durante el ensayo, comportándose el material como un fluido newtoniano.

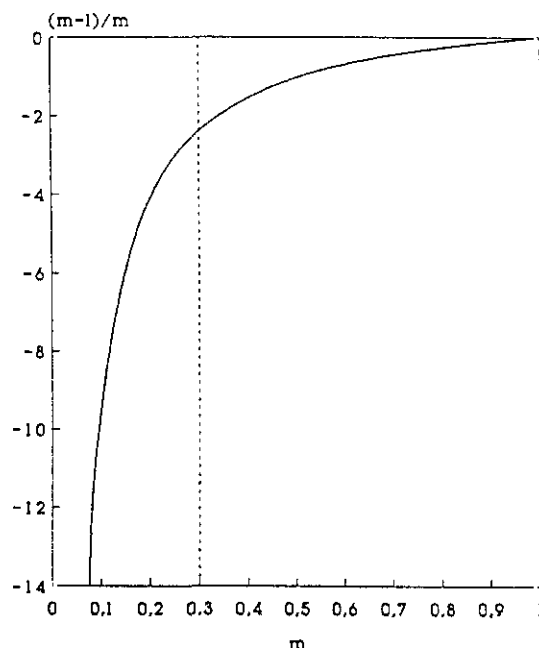


Fig. 3.74: Dependencia de $(m-1)/m$ con el valor de m .

La mayoría de los metales que presentan comportamiento superplástico tienen valores de m cercanos a 0,5, es decir valores de n cercanos a 2. El gran alargamiento a rotura que se obtiene se debe a la combinación de dos factores [107,110]. Por una parte, el elevado valor de m hace que la estricción crezca muy lentamente. Por otro lado, el complejo estado de tensiones desarrollado cuando empieza la estricción, hace que se necesiten tensiones muy elevadas para que la estricción continúe creciendo.

Desde el punto de vista térmico, se puede establecer la siguiente relación, que permite el cálculo de la energía de activación asociada al proceso de deformación:

$$\dot{\epsilon} = K \cdot e^{-(Q_f/RT)} \cdot (\sigma/E)^n \quad (3.7)$$

donde Q_f es la energía de activación para la fluencia.

A pesar de la intensa actividad desarrollada en los últimos 25 años en torno al tema "superplasticidad" en general y "superplasticidad estructural" en particular, no existe hoy en día ninguna teoría que explique satisfactoriamente el fenómeno de la fluencia superplástica. En lo que la mayoría de las teorías parecen converger es en que el proceso que explica la fluencia de materiales superplásticos es el

deslizamiento de fronteras de grano (DFG) y no la fluencia difusional. Acerca del proceso de acomodación necesariamente asociado al DFG que impida la formación de cavidades en el material, existen notables divergencias entre los investigadores, habiéndose publicado teorías para todos los gustos. Sherby y col. después de un estudio realizado con gran cantidad y variedad de materiales metálicos, han llegado a caracterizar fenomenológicamente el proceso de acomodación asociado al DFG [111,112]. Así, la gran mayoría de los materiales metálicos con tamaño de grano fino (menor que $10\text{ }\mu\text{m}$) ensayados a temperaturas y velocidades de deformación adecuadas presentan relaciones entre la tensión real y la velocidad de deformación real en las que n tiene un valor aproximadamente igual a 2 ($m = 0,5$) y una dependencia de la temperatura con el flujo superplástico que está asociada a la autodifusión de átomos que constituyen la matriz del material a lo largo de fronteras de grano ($Q_f = Q_{FG}$) o a través de la red ($Q_f = Q_R$). Además, han encontrado que cuando la velocidad de difusión a lo largo de las fronteras de grano controla el proceso de flujo superplástico, la velocidad de fluencia es inversamente proporcional al cubo del tamaño de grano. Cuando es la difusión a través de la red la que controla, es inversamente proporcional al cuadrado del mismo. Estas observaciones se resumen en las siguientes ecuaciones fenomenológicas:

$$\dot{\epsilon} = 10^8 \cdot (b \cdot D_{FG}/L^3) \cdot (\sigma/E)^2 \quad (3.8)$$

$$\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^9 \cdot (D_R/L^2) \cdot (\sigma/E)^2 \quad (3.9)$$

donde b es el vector de Burgers, D_{FG} el coeficiente de difusión a lo largo de las fronteras de grano, D_R el coeficiente de difusión a través de la red y L la longitud media interceptada del tamaño de grano de la matriz.

b) Análisis de los resultados

En líneas generales, tanto la forma de las curvas del material elaborado por SR y ensayado en el intervalo de temperaturas desde 660 hasta 1050°C, como su variación con la temperatura, es la esperada en materiales superplásticos [66]. En contraposición, la aleación elaborada por métodos tradicionales muestra, en el mismo intervalo de velocidades de deformación, el comportamiento típico de la región III, con exponentes de la tensión altos. Sólo para velocidades de deformación muy lentas exhibe valores de m cercanos a 0,3.

Anteriormente, se ha visto cómo el método convencional de elaboración confiere a la aleación una microestructura fina, en lo que respecta a las fases de ferrita y cementita, pero también grandes borocarburos duros y de naturaleza frágil, de efectos negativos frente a la fluencia superplástica. No obstante, en ensayos de tracción bajo condiciones en las que el material exhibe un valor de m próximo a 0,3, se obtienen considerables alargamientos, aunque la gran diferencia de dureza entre las fases y la elevada fracción de volumen de la fase dura conduzca a una rotura prematura por cavitación.

En el caso del material compactado por CIC a 700°C procedente de polvo de tamaño inferior a 56 μm , se identifica la denominada región II en las curvas $\dot{\epsilon} - \sigma$ para todo el intervalo de temperaturas estudiado (Figs. 3.41 y 3.45), correspondiente al flujo superplástico, que está caracterizada por valores de m del orden de 0,5 ($n \approx 2$). Las regiones I y III pueden reconocerse bajo determinadas condiciones de ensayo.

En la Fig. 3.75 se han reunido los valores de m de la aleación en función de la temperatura y la velocidad de deformación. La figura, que representa el plano topográfico de los isovalores de m , está caracterizada por dos valores máximos, ambos para $m = 0,51$, localizados a 720 y 1050°C.

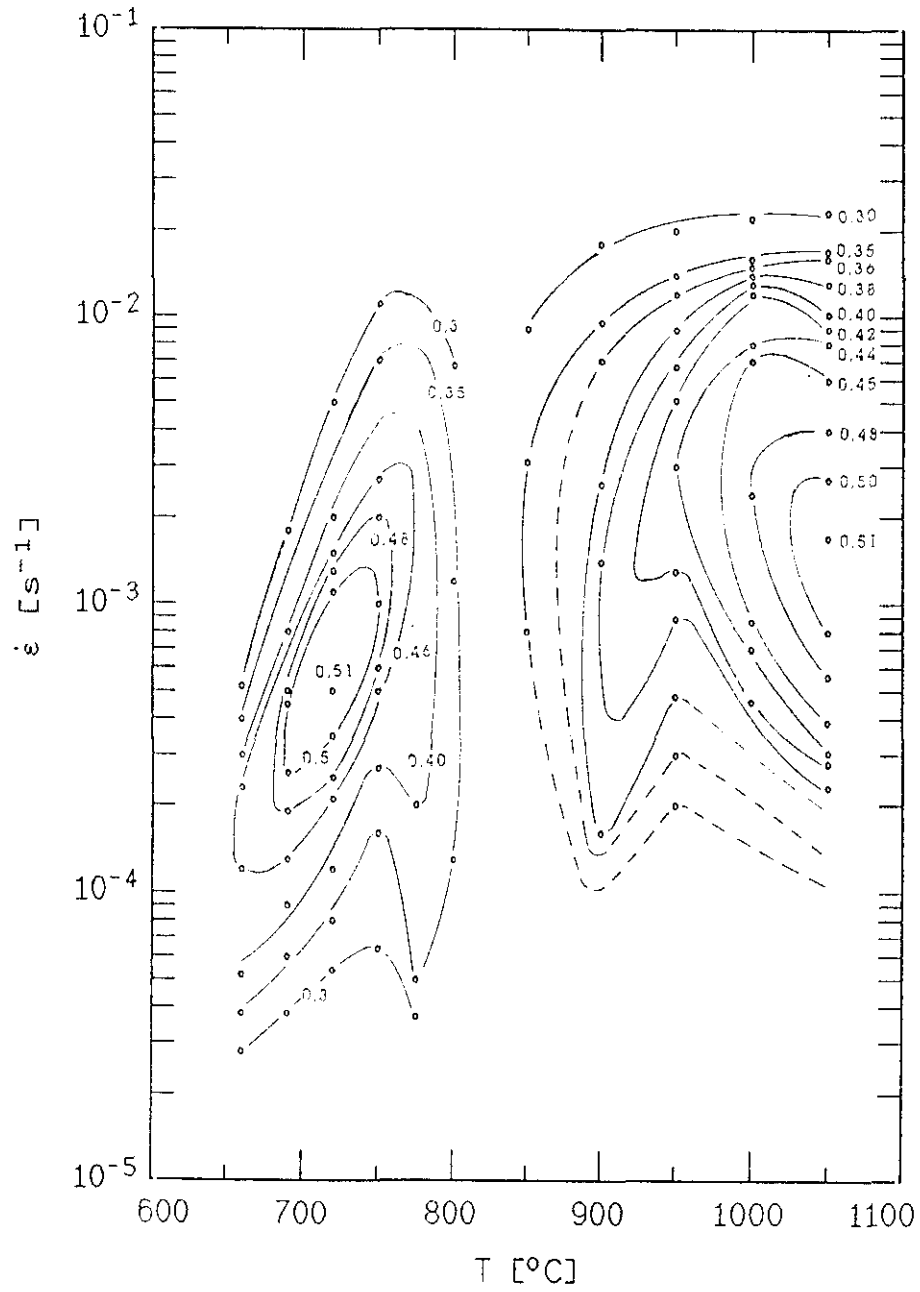


Fig. 3.75: Plano topográfico de isovalores de m para la aleación compactada por CIC a 700 $^{\circ}\text{C}$ procedente de polvo $d_p < 50 \mu\text{m}$.

Presumiblemente, entre 800 y 850°C ha de existir una región con valores de $m \leq 0,3$ que, a modo de valle, conecte ambos máximos. Fuera de dicho intervalo de temperaturas, el material exhibe valores de m que caen dentro de lo que puede aceptarse como comportamiento superplástico ($1 > m > 0,3$) para velocidades de fluencia relativamente rápidas. Los máximos se dan para las siguientes condiciones:

1) Temperatura: 720°C

Velocidad de deformación real: $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

2) Temperatura: 1050°C

Velocidad de deformación real: $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Los valores del exponente de la tensión mostrados por la aleación a temperaturas por debajo de A_1 están asociados normalmente a mecanismos de deslizamiento de fronteras de grano y a importantes alargamientos. Se han medido alargamientos de 335%, claramente superior al 97% alcanzado por la aleación elaborada por métodos convencionales. El estudio microestructural de la probeta ensayada a 720°C y $6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ revela la presencia de granos equiaxiales de ferrita, después de un alargamiento de un 335%, lo cual está corroborado igualmente por análisis fractográfico. Bajo tales condiciones de ensayo, y a pesar de la elevada estabilidad estructural, la presencia de la segunda fase no puede impedir el crecimiento de la microestructura debido al efecto combinado de la elevada temperatura y la baja velocidad de deformación. Estas observaciones permiten asociar la deformación a un mecanismo de deslizamiento de fronteras de grano. Información acerca del tipo de acomodación asociado a este mecanismo lo proporciona el cálculo y estudio analítico de la energía de activación.

La energía de activación determinada para temperaturas inferiores a la temperatura de transformación eutectoide (738°C) y $\sigma/E = 7 \cdot 10^{-4}$ es de 174 kJ/mol. Este valor coincide con la energía de activación para la difusión de átomos de Fe a lo largo de las fronteras de grano de ferrita (Tabla 3.17), así como con la que se

obtiene para la fluencia de aceros con un ultra alto contenido en carbono a temperaturas inferiores a la temperatura A_1 [65]. El valor de $n \approx 2$, y la energía de activación asociada al proceso de la fluencia superplástica permiten predecir que el mecanismo que controla la deformación es el deslizamiento de fronteras de grano acomodado por un proceso en el que interviene la autodifusión de átomos de hierro a lo largo de las fronteras de grano de ferrita.

Para temperaturas de ensayo por encima de 800°C la deformación se caracteriza por un exponente de la tensión próximo a 2,3 y por una energía de activación de 184 kJ/mol. Sin embargo, este valor no responde a la realidad ya que, como se vio anteriormente, la microestructura crece a dichas temperaturas. Este crecimiento conduce a la obtención de valores aparentes de la energía de activación, que son más pequeños que los valores reales correspondientes al proceso de fluencia del material.

La ferrita, con una fracción de volumen crítica ($51,2\% \pm 7,1\%$) actúa como matriz en la aleación, siendo responsable de la fluencia del material en condiciones superplásticas, como se demuestra con ayuda de la Fig. 3.76.

Tabla 3.17: Constantes cristalográficas [113] y de autodifusión de hierro en ferrita y austenita [65].

	Difusión a lo largo de fronteras de grano		Difusión a través de la red		Vector de Burgers
	D_{0FG} [m ² /s]	Q_{FG} [kJ/mol]	D_{0R} [m ² /s]	Q_R [kJ/mol]	b [m]
Ferrita	$17,7 \cdot 10^{-4}$	170	$1,60 \cdot 10^{-4}$	252	$2,48 \cdot 10^{-10}$
Austenita	$1,8 \cdot 10^{-4}$	163	$0,18 \cdot 10^{-4}$	270	$2,58 \cdot 10^{-10}$

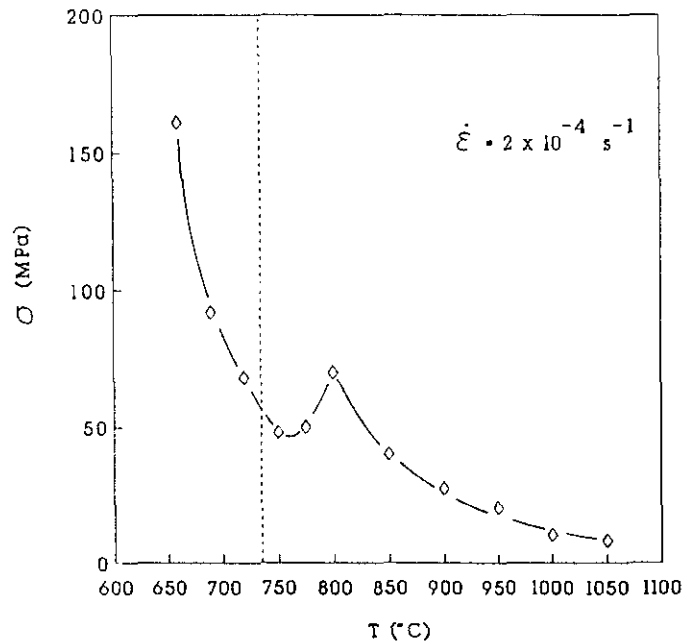


Fig. 3.76: Variación de la tensión de fluencia con la temperatura.

El aumento brusco de la tensión de fluencia a temperaturas por debajo y por encima de la temperatura A_1 , mostrado también en la Fig. 3.47, es entendible, precisamente, porque la ferrita es la fase continua, cuyos granos deslizan y se reacomodan. La tensión de fluencia disminuye monótonamente con el aumento de la temperatura hasta la temperatura de transición A_1 , aumentando bruscamente justo por encima de la misma, seguido de una disminución gradual con el aumento de la temperatura. La razón de tal discontinuidad es el paso de ferrita (cúbica centrada en el cuerpo) a austenita (cúbica centrada en las caras) a la temperatura A_1 . En aleaciones con fracciones de volumen de cementita del 52% [114] y 80% [115] donde dicha fase actúa de matriz, la tensión de fluencia no pierde su tendencia descendente al pasar por la temperatura A_1 .

La capacidad de predicción de la Ec. 3.8 aplicada a este material para temperaturas por debajo de la transformación eutectoide, para un tamaño de grano de $1,5 \mu\text{m}$ y utilizando las constantes de la Tabla 3.17, se presenta en la Fig. 3.77. En la figura, se han sumado los resultados experimentales de este trabajo a los reunidos por Ruano y Sherby para diferentes materiales metálicos policristalinos [116], observándose una buena reproducibilidad.

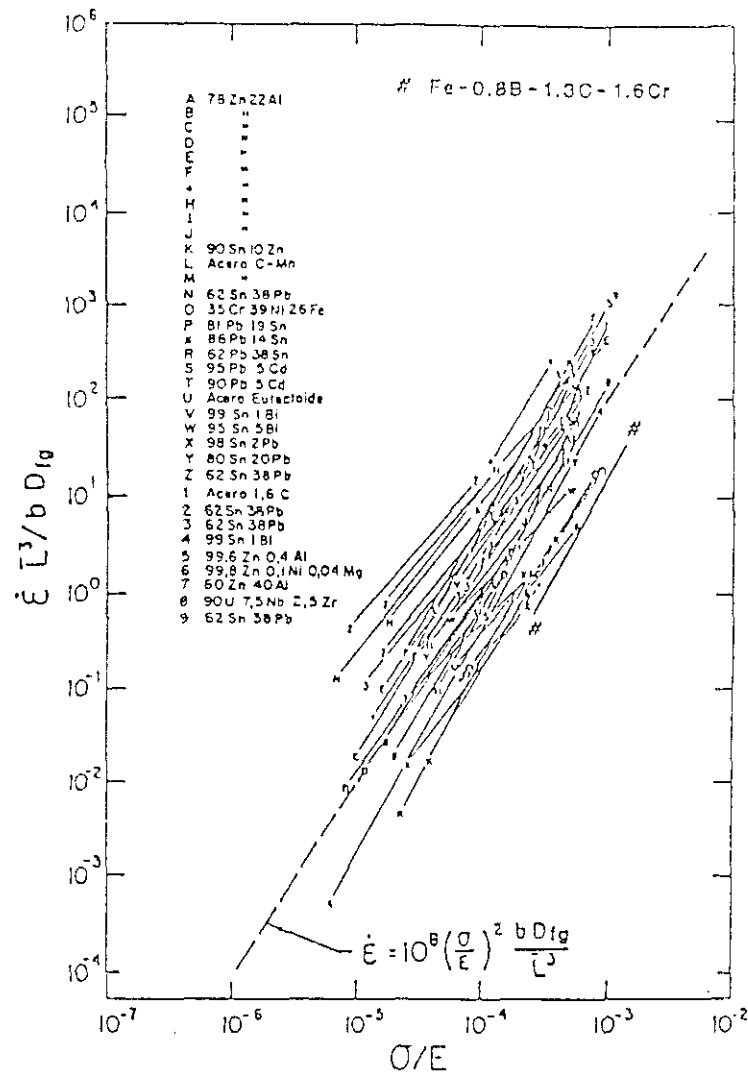


Fig. 3.77: Capacidad de predicción de la ecuación (3.8) aplicado a la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr y a diversos materiales metálicos policristalinos de pequeño tamaño de grano.

Las probetas ensayadas en tracción en condiciones óptimas de temperatura y velocidad de deformación (máximo valor de m) muestran grandes alargamientos a rotura, superiores al 500%, a 1000°C. El examen metalográfico de la superficie longitudinal de las probetas de tracción después del ensayo muestra, claramente, la presencia tanto de granos equiaxiales de ferrita, corroborado por examen fractográfico, como la de cavidades, fundamentalmente en fronteras de interfase. El origen de la cavitación, de evidentes consecuencias negativas, hay que buscarla en la elevada diferencia

que existe entre la dureza de las fases. Esto, unido a la presencia de porosidad en el material, son el motivo fundamental del fallo prematuro del mismo. Efectos semejantes han sido reportados por Karagöz y Fischmeister en el caso de aceros para herramientas compactados por CIC [117].

Hay que destacar los grandes alargamientos (hasta 520%) observados durante la deformación a alta temperatura, en torno a los 1000°C. Estos alargamientos son mayores que los obtenidos a temperaturas de ensayo por debajo de la temperatura A_1 , donde cabe esperar que el tamaño de grano sea menor. Este efecto puede ser atribuido a los cambios microestructurales que se producen con el aumento de la temperatura, que hacen desaparecer la microestructura de solidificación rápida que se tiene después de la compactación por CIC a 700°C.

Un efecto adicional, que influye en el comportamiento del material ensayado a alta temperatura, es su contribución a una mejor soldabilidad entre las partículas de polvo. Ello hace que la ductilidad sea mayor. La mala soldabilidad entre partículas es un factor que hay que tener en cuenta para explicar el comportamiento de la aleación a temperaturas de ensayo bajas e intermedias.

Por esta razón las probetas ensayadas a temperaturas relativamente bajas, como por ejemplo la que se muestra en la Fig. 3.53, presentan una elevada fracción de volumen de cavidades en las zonas deformadas. Por ello, al aumentar la velocidad de deformación y producirse un aumento de la tensión puede suceder que se llegue a alcanzar la tensión de despegado de las partículas de polvo. Esto daría como resultado que se obtendrá un aumento de la ductilidad a bajas velocidades de deformación, independientemente de la temperatura de ensayo y del valor de m a cada temperatura. Este efecto se puede apreciar en la Tabla 3.12.

Los resultados de los ensayos de tracción con cambios en la velocidad de deformación realizados en material compactado por CIC a 700°C a partir de polvo de tamaño $56 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ coinciden con los realizados a partir de tamaño $d_p < 56 \mu\text{m}$ bajo la misma temperatura de compactación. Sin embargo, el alargamiento a rotura es claramente inferior en el material compactado a partir de polvo de tamaño $56 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$. Ambos efectos pueden explicarse considerando las características microestructurales y las

condiciones de compactación. En el caso de los ensayos de tracción con cambios de velocidad de deformación en condiciones superplásticas, el factor más importante que rige el comportamiento del material es el tamaño de grano, el cual es similar en ambos compactos. Ello hace que tanto la resistencia del material como el valor de m sea semejante a la misma temperatura de ensayo. Por otro lado, las condiciones de compactación del material obtenido a partir de polvo de tamaño $56 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ son menos favorables (Tabla 2.1), lo cual hace que la soldadura entre partículas sea peor; como consecuencia, se obtendrán alargamientos a rotura más bajos.

De las curvas $\dot{\epsilon} - \sigma$ del material compactado a 700 y 900°C (Fig. 3.40) llama la atención la mayor resistencia de este último. Esto es debido al crecimiento de grano que ocurre a las temperaturas de compactación más elevadas. Dicho crecimiento de grano es mayor en material tratado térmicamente, lo cual da como resultado un aumento de la resistencia a la tracción.

En las curvas $\dot{\epsilon} - \sigma/E$ a temperaturas comprendidas entre 660 y 750°C (Fig. 3.58) de la aleación compactada por extrusión y tratada térmicamente se reconocen dos zonas de pendiente diferente asociadas a las denominadas regiones II y III. Estas regiones están caracterizadas por valores del exponente de la tensión de 2,8 y 5, respectivamente. Los bajos valores de n están asociados a un mecanismo de deslizamiento de fronteras de grano, semejante al caso de la aleación compactada por CIC a 700°C procedente de polvo de igual tamaño ($d_p < 56 \mu\text{m}$). A elevadas velocidades de deformación, región III, es de esperar que la deformación esté controlada por movimiento de dislocaciones, mecanismo caracterizado por $n = 5$. Por otro lado, la energía de activación media, determinada para valores σ/E comprendidos entre $4 \cdot 10^{-4}$ y $1,5 \cdot 10^{-3}$ es de 256 kJ/mol, que coincide con la energía de activación para la difusión de Fe a través de la red ferrítica (Tabla 3.17).

Estos resultados permiten asociar el proceso de deformación con un mecanismo de deslizamiento de fronteras de grano acomodado por la difusión a través de la red, descrito por la Ec. 3.9.

Las predicciones de esta ecuación y los resultados experimentales a 720°C se dan en la Fig. 3.78. Se ha utilizado un tamaño de grano de 2,1 μm . En esta figura se observa un excelente acuerdo entre los valores calculados y los experimentales. Una comparación más amplia se da en la Fig. 3.79, donde se compara la predicción de la ecuación 3.9 con los resultados experimentales de numerosos materiales metálicos de pequeño tamaño de grano, en los que se incluye la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr obtenida por extrusión [111,112].

Es de hacer notar que el material compactado por extrusión es más resistente que el compactado por CIC (aproximadamente un factor 2) para un tamaño de grano similar. Además la energía de activación para la deformación es mayor. Por ello, se puede afirmar que, aunque la composición química sea la misma, el comportamiento mecánico a alta temperatura corresponde a dos materiales diferentes. La explicación hay que encontrarla en la diferente estructura que tienen los compactos. El material compactado por CIC guarda parcialmente la microestructura dendrítica de solidificación rápida del polvo de partida, a la vez que las partículas de polvo exhiben fronteras entre las mismas que denotan una soldadura incompleta. Ambos efectos podrían contribuir a que la fluencia superplástica tenga lugar a una tensión mayor.

Por otro lado, el material compactado por extrusión presenta valores de n más bajos a pesar del tratamiento térmico que se realizó después de la extrusión. Responsable de este comportamiento podría ser la presencia de granos de pequeño ángulo que el tratamiento térmico no ha eliminado por completo. Esto ha sido observado en aceros de tipo AISI 52100 [119]. Las fronteras de pequeño ángulo no pueden deslizar mermando con ello las propiedades superplásticas. En este material existen partículas esféricas de cementita, además de los borocarburos, localizadas fundamentalmente en fronteras de grano ferrítico, que pueden dificultar el deslizamiento de fronteras de grano.

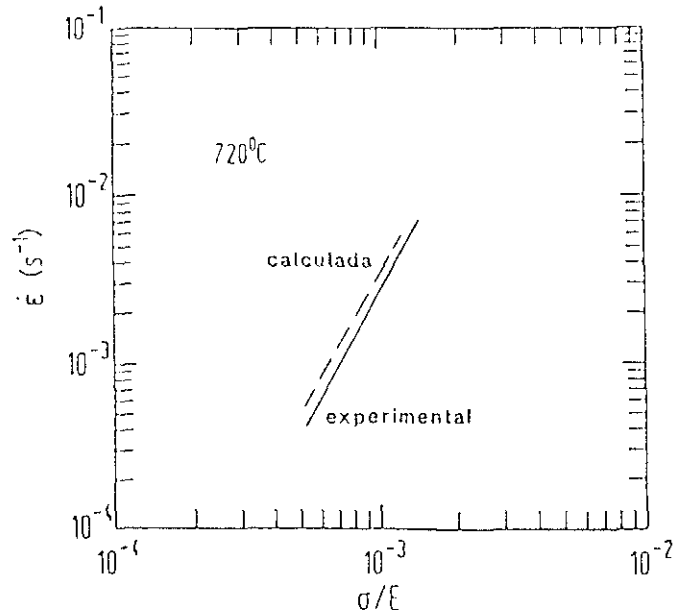


Fig. 3.78: Correlación entre los resultados experimentales y los teóricos predichos por la ecuación 3.9.

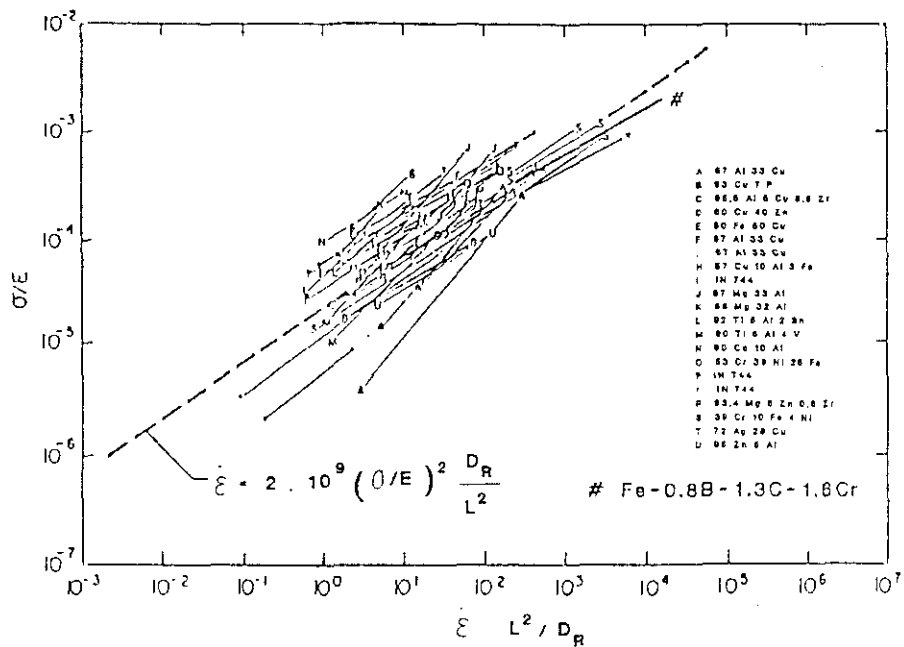


Fig. 3.79: Capacidad de predicción de la ecuación 3.9 para diversos materiales metálicos policristalinos.

3.3 Conclusiones sobre el estudio de la aleación Fe-0,8%B-1,3%C-1,6%Cr

1) El método de elaboración por solidificación rápida ofrece ventajas frente al método convencional de fusión y colada por proporcionarle a la aleación una segunda fase de tamaño homogéneo y uniformemente distribuida.

2) La soldadura entre partículas de polvo de compactos obtenidos por extrusión es mejor que la de los compactos obtenidos por compactación isostática en caliente, bajo las condiciones de compactación estudiadas.

3) Aunque la presencia de boro en la aleación no produce un incremento del módulo de elasticidad, el módulo de elasticidad específico de la aleación aumenta un 1,4%, frente a la del hierro puro, por efecto del contenido de boro y carbono.

4) En polvo solidificado rápidamente y material compactado y austenizado a 1095°C/10 min/agua se ha identificado ferrita/martensita, borocementita, borocarburo $M_{23}X_6$, y austenita retenida. Por análisis térmico diferencial, calorimetría diferencial y dilatometría se han identificado las reacciones de la transformación martensítica, que tienen lugar a 100°C (recocido a baja temperatura), 145°C (primera etapa del revenido), 278°C (segunda etapa del revenido), y 290°C (tercera etapa del revenido). La energía de activación de la reacción asociada a la primera etapa del revenido es de 66 kJ/mol, siendo controlada esta reacción por la difusión de carbono en martensita. La energía de activación de la reacción asociada a la segunda etapa del revenido es de 130 kJ/mol, estando controlada por la difusión de carbono en austenita.

5) La solidificación rápida produce martensita de menor tetragonalidad que el tratamiento de austenización y temple desde 1095°C.

6) El material obtenido por procedimientos tradicionales de fusión y colada, seguido de tratamientos termomecánicos tiene una microestructura con tamaño de ferrita de aproximadamente 2 μm . La presencia de gruesos borocarburos que no se pueden afinar le confiere al material pobres propiedades mecánicas a altas temperaturas.

7) El material obtenido a partir de polvo solidificado rápidamente y compactado por extrusión y compactación isostática en caliente presenta una microestructura fina.

8) Después de un tratamiento de austenización y revenido en material solidificado rápidamente y compactado por extrusión y compactación isostática en caliente, la microestructura permanece fina. Mediante un tratamiento de revenido adecuado, la aleación puede presentar, a temperatura ambiente, un valor de límite elástico por encima de 1000 MPa acompañado de ductilidad.

9) El método de compactación no influye decisivamente en el comportamiento de la aleación frente a la oxidación en aire, regida por una ley de crecimiento parabólica, a las temperaturas de 400 y 500°C. La aleación es apta, desde el punto de vista de la oxidación, para su aplicación a temperaturas iguales o inferiores a 500°C.

10) El material obtenido por compactación isostática en caliente de polvo solidificado rápidamente, presenta un comportamiento superplástico en el intervalo de temperaturas de 660 a 1050°C. El valor del exponente de la tensión es cercano a 2 a bajas velocidades de deformación, y cercano a 5 a altas velocidades de deformación. El alargamiento máximo alcanzado es de 520% a 1000°C.

11) El material obtenido por extrusión de polvo solidificado rápidamente presenta también comportamiento superplástico en el intervalo de temperaturas de 660 a 750°C. El valor del exponente de la tensión es cercano a 2,8 a bajas velocidades de deformación y cercano a 5 a altas velocidades de deformación.

12) Los datos experimentales obtenidos por debajo de la temperatura A_1 , 738°C , en el intervalo de deformación superplástica se corresponden con un mecanismo de deslizamiento de fronteras de grano acomodado por difusión de hierro a lo largo de las fronteras de grano de ferrita, para el caso del material compactado por compactación isostática en caliente, y a través de la red de ferrita, para el caso del material extruido.

ABRIR CAPÍTULO 4

